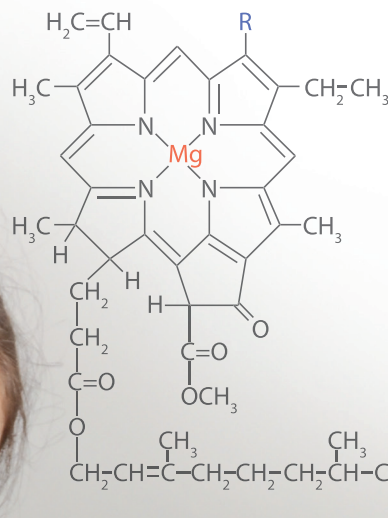


Experimenty s Vernierem

Chemie



R-CH₃ in chlorophyll *a*
CHO in chlorophyll *b*



„Radost vidět a rozumět, to je nejkrásnější dar přírody.“
Albert Einstein

Knížka, kterou právě držíte v rukou, si klade za cíl ulehčit učitelům práci a pomoci jim modernizovat a zatraktivnit výuku. Obsahuje návody na experimentování s měřicím systémem Vernier, jež lze využít jak k demonstračním aktivitám v hodině, tak jako přípravu na laboratorní práce. Její autoři – učitelé přírodovědných předmětů na Gymnáziu Matyáše Lercha Brno a externí spolupracovníci – sestavili pestrou škálu zajímavých návodů, jak používáním moderních technologií ozvláštnit výklad a učinit jej pro žáky přitažlivějším.

Jestli se jim podařilo cíl naplnit, můžete posoudit sami.

Příjemné čtení a hodně experimentální radosti!

Mirek Kubera a Vojtěch Beneš
za kolektiv autorů

Poděkování

Chtěli bychom poděkovat vedení Gymnázia Matyáše Lercha, neboť nás v naší snaze rozvíjet výuku přírodovědných předmětů neustále podporuje a povzbuzuje.

Děkujeme také všem spolupracovníkům a rodinným příslušníkům, bez nichž by tato brožura vůbec nevznikla.

Tato publikace vznikla díky operačnímu programu **Vzdělávání pro konkurenceschopnost** v projektu **Mobilní laboratoř přírodovědných předmětů**, který byl v letech 2011–2012 realizován na Gymnáziu Matyáše Lercha v Brně.

Obsah

kvinta

1	Jak se mění pH při ředění roztoku	7
2	Kyselé deště	11
3	Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy	17
4	Alkalimetrická titrace silné kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence	33
5	Alkalimetrická titrace slabé kyseliny (CH ₃ COOH) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence	39
6	Alkalimetrická titrace vícesytné kyseliny (H ₃ PO ₄) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence	47
7	Alkalimetrická titrace silné kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH) s konduktometrickou detekcí bodu ekvivalence	55
8	Alkalimetrická titrace slabé jednosytné kyseliny (CH ₃ COOH) silnou zásadou (NaOH) s konduktometrickou detekcí bodu ekvivalence	65
9	Sledování hydrolýzy u vodných roztoků různých solí	75
10	Studium změny stupně disociace α slabých protolytů v závislosti na změně molární koncentrace	89
11	Práce se spektrometrem SpectroVis Plus Vernier	99
12	Katalýza a autokatalýza	107

sexta

13	Hmota a záření	111
14	Barevnost chemických látek	115
15	Stanovení koncentrace kationtů přechodných kovů	123
16	Stanovení koncentrace železnaté soli	129
17	Stanovení koncentrace chromanu draselného	135

Jak se mění pH při ředění roztoku

Pavel Böhm

Výstup RVP: žák měří vybrané veličiny vhodnými metodami, zpracuje a vyhodnotí výsledky měření

Klíčová slova: pH, logaritmické funkce

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

10 min

Doba na provedení:

45 min

Obtížnost:

střední

- Úkol**
1. Nejprve ředěním koncentrované HCl vytvořte roztok s pH okolo 2,0.
 2. Kyselinu desetkrát zředíte, tedy k jednomu dílu kyseliny přidejte 9 dílů destilované vody. Opět změřte pH.
 3. Postup v předchozím kroku ještě jednou zopakujte, změřte tedy pH u stokrát zředěné kyseliny oproti původnímu vzorku s pH 2.
 4. Odhadněte na základě výpočtu s logaritmy, jak se změní pH, když kyselinu zředíme na 25 % původní hodnoty molární koncentrace. Výpočet ověřte měřením.

Pomůcky Koncentrovaná HCl, kádinka, odměrný válec, stříčka s destilovanou vodou, míchadlo nebo magnetická míchačka, pH senzor Vernier

Teoretický úvod Veličina pH je záporně vzatý dekadický logaritmus **aktivity** oxoniových iontů. Přestože se jedná o aktivitu, nikoliv koncentraci, v určitém „rozumném intervalu“ je aktivita úměrná koncentraci. U slabých kyselin je tento interval příliš malý, budeme proto používat silnou kyselinu, například snadno dostupnou HCl.

Pro hodnoty pH zhruba 1 a menší se již výrazně projevují komplikované interakce mezi ionty, díky čemuž úměrnost mezi koncentrací a aktivitou neplatí. Pro pH okolo 4,5 a výše se zase začínají výrazně projevovat příměsi, které v roztoku téměř vždy jsou obsaženy – nečistoty, rozpuštěný oxid uhličitý difundující ze vzduchu apod. Pro pH blízké 7 již stačí nepatrné množství iontů k výrazné změně hodnoty.

V intervalu zhruba 2 až 4 by dle definice pH a s ohledem na výše uvedené mělo platit, že desetinásobné zředění kyseliny vede k vzrůstu pH o 1.



Vypracování

vzorek	pH
počáteční koncentrace	
ředění 0,1	
ředění 0,01	
ředění 0,25 – odhad pH	
ředění 0,25 – naměřeno	

Závěr Jaký je vztah mezi koncentrací a pH? Kdy tento vztah můžeme použít?

Jak se mění pH při ředění roztoku

Pavel Böhm

Lze zdůraznit přesah do matematiky, případně tuto aktivitu přímo zařadit do výuky logaritmů v matematice.

Aktivitu lze provádět buď demonstračním způsobem v hodině chemie či matematiky, nebo ji mohou provádět žáci samostatně – vedlejším efektem je pak upevnění měřicích dovedností.

Měření lze pojmut jako ověřovací (víme, co má vyjít, ověříme to), nebo badatelské (necháme žáky, aby na vztah mezi pH a koncentrací přišli sami).

Při ověřování jsem měření nejprve prováděl velmi pečlivě s použitím kalibrovaných pipet a podobně, poté jsem ale zkusil i „halabala“ odměřování s obyčejným odměrným válcem – a také to vycházelo velice pěkně (s odchylkou pH cca 0,1 až 0,2 od očekávaných hodnot).

Vypracování

vzorek	pH
počáteční koncentrace	2,0
ředění 0,1	2,9
ředění 0,01	4,0
ředění 0,25 – odhad pH	2,6
ředění 0,25 – naměřeno	2,7

Závěr Jaký je vztah mezi koncentrací a pH? Kdy tento vztah můžeme použít?

Pokud je poměr nové a původní koncentrace x , pak rozdíl původního a nového pH je $\log(x)$.

Pokud tedy například nový vzorek je 4× zředěný (jeho koncentrace je 1/4 oproti původnímu vzorku), pak rozdíl pH je $-\log(0,25) = -0,6$. Původní vzorek má tedy pH o 0,6 menší.

Úměrnost mezi aktivitou a koncentrací pro malá pH přestává platit. Pro vyšší pH zase začínají hrát významnou roli i drobné odchylky v koncentraci iontů (nepřesnost měření při přípravě vzorků, nechtěné příměsi apod.).

Kyselý dešť

Jakub Jermář

Výstup RVP: žák se orientuje v přípravě různých látek, v jejich využívání v praxi a v jejich vlivech na životní prostředí a zdraví člověka; žák využívá znalosti základů kvalitativní a kvantitativní analýzy k pochopení jejich praktického významu v anorganické chemii

Klíčová slova: pH, kyselost, CO_2 , SO_2 , rozpustnost plynů

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

5 min

Doba na provedení:

45 min

Obtížnost:

nízká

Úkol Zjistěte vliv rozpuštěných plynů na pH vody.

Pomůcky LabQuest, senzor pH Vernier, vysoká sklenice s 50–100 ml čisté vody, brčko

Teoretický úvod Některé oxidy – například oxid siřičitý (SO_2) a oxid uhličitý (CO_2) – se rozpouštějí ve vodě za vzniku příslušné kyseliny (kyselina siřičitá H_2SO_3 , resp. kyselina uhličitá H_2CO_3).



Tyto kyseliny pak ve vodě disociují, tj. uvolňují ion H^+ .



Zvýšené množství (a aktivitu) takto uvolněných iontů H^+ vnímáme/označujeme/měříme jako kyselost vody, je-li naopak množství (a/nebo aktivita) iontů H^+ sníženo, mluvíme o zásaditosti.

Je-li v ovzduší zvýšená koncentrace takového oxidu, dochází k jeho rozpouštění například v mracích a následně dešťových kapkách, čímž dochází k okyselení dešťové vody. Zejména některé rostliny pak trpí, jsou-li zkrápěny takto kyselým deštěm.

V České republice byly značné problémy s kyselými dešti v druhé polovině dvacátého století zejména v severních Čechách. Nacházejí se zde rozsáhlé hnědouhelné pánve, u nichž byly postaveny elektrárny spalující vytěžené uhlí (jde o elektrárny Ledvice, Počerady, Prunéřov, Tisová a Tušimice). Hnědé uhlí obsahuje kromě uhlíku také značné množství síry (až několik procent hmotnosti např. ve formě pyritu FeS_2 či jako součást organických sloučenin). Spalováním hnědého uhlí tak vznikají kromě oxidu uhličitého také oxidy síry (zejména oxid siřičitý), ale i mnohé další nežádoucí produkty - oxidy dusíku (důsledek přítomnosti vzdušného dusíku při spalování), popílek atp.

V devadesátých letech 20. století došlo k tzv. odsíření výše uvedených elektráren (tak, aby splňovaly nové zákonné limity), čímž došlo ke snížení vypouštěných oxidů síry na méně než desetinu původního množství, situace se tedy výrazně zlepšila. Vliv kyselých dešťů v minulosti je však dodnes patrný např. na smrkovém porostu v některých částech Krušných hor.

Rozpouštění některých oxidů ve vodě si nejsnáze demonstrujeme na rozpouštění CO_2 , jež máme dostatek ve vydechaném vzduchu (zatímco čistý nevydýchaný vzduch obsahuje průměrně 0,04 % CO_2 , ve vzduchu, který člověk vydechuje, může být množství CO_2 i několik procent).



Kyselé deště



Obr. 1 – zničený les v Krušných horách. Autor: bdk.

- Vypracování**
1. Čidlo kyselosti připojíme k LabQuestu, automaticky tak dojde k rozpoznání čidla a přednastavení experimentu (doba měření 2 minuty, vzorkování 1 vzorek za 2 s neboli 0,5 Hz). Hlavici čidla vyjmeme ze skladovacího roztoku (pozor, ať lahvičku s roztokem nevylijeme!), opláchneme a ponoříme ji do sklenice s vodou. Vody ve sklenici necháme co nejméně – stačí, aby hlavice pH čidla byla zhruba 1–2 cm pod hladinou vody.
 2. Do sklenice s vodou umístíme také brčko. Je vhodné, aby sklenice byla úzká (aby množství vody bylo spíše menší – velikost efektu okyselení bude alespoň ze začátku nepřímo úměrná množství vody) a vysoká (aby voda necákala ven).



Obr. 2 – připravený experiment

3. **Takto připravený experiment necháme alespoň několik minut (lépe déle) relaxovat!**
Pomůže to v několika ohledech:
 - Čidlo vytažené z kyselého skladovacího roztoku se přizpůsobí prostředí (chvilku trvá, než se přes skleněnou elektrodu ustaví rovnováha).
 - Z vody vyprchá či se do ní rozpustí CO_2 z okolního vzduchu, ustanoví se alespoň přibližně dynamická rovnováha.
 - Voda se ohřeje na teplotu okolí (ve vodovodním potrubí bývá teplota často nižší).

4. Spustíme měření (tlačítkem s trojúhelníčkem „play“ na LabQuestu) a foukáním do brčka „bubláme“ vydechovaný vzduch skrz vodu. Již po několika desítkách sekund bude pokles pH jasně měřitelný. Obvykle dochází k poklesu o zhruba 0,5 po 2 minutách bublání.

Naše počáteční hodnota pH vody ve sklenici:

Hodnota pH vody ve sklenici po 2 minutách bublání:

Došlo k pH o, koncentrace iontů H^+ resp. H_3O^+ se tedy změnilakrát.

(pozn.: Ve skutečnosti měříme aktivitu iontů, nikoli přímo jejich koncentraci, výsledek ohledně změny koncentrace je tedy spíše přibližný.)

5. Pokud nám zbude nějaký čas, zkusme experimentálně ověřit a případně i vysvětlit

– Jak závisí pokles pH na délce (době) bublání?
Budu-li bublat déle, stane se....

– Jak závisí pokles pH na množství vody ve sklenici?
Je-li vody ve sklenici více, projeví se to....

– Jak závisí pokles pH na teplotě vody?
Bublání do teplé a studené vody se liší ...

– Co se stane, nechám-li aparaturu delší dobu relaxovat?
Když nechám sestavenou aparaturu po experimentu přes noc stát, dojde k ...

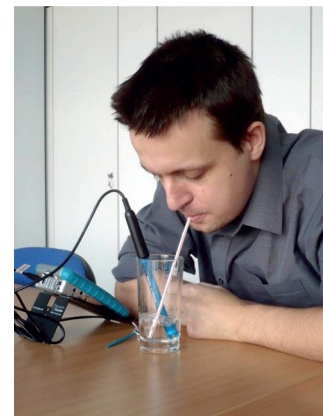
Závěr Ověřili jsme vliv rozpouštěného plynu CO_2 na kyselost vodního roztoku, přičemž jsme zjistili:

Kyselé deště

Jakub Jermář

Záludnosti, na něž je potřeba dát pozor

- množství rozpuštěného CO_2 ovlivňuje teplota vody (obecně rozpustnost plynů s rostoucí teplotou klesá)
- počáteční pH vody (příliš kyselou vodu již dále neokyselíme, resp. vliv rozpouštění CO_2 bude zanedbatelný)
- CO_2 se bude z vody na hladině rovněž uvolňovat zpět do vzduchu, takže necháme-li vzorku dostatek času, bude se vracet množství rozpuštěného CO_2 a tedy i kyselost vody směrem k původním hodnotám; na měření to občas bývá patrné již po několika minutách, kdy již „neubláme“
- bude-li dobrovolník dýchat hodně usilovně, může se mu začít „točit hlava“ (obdobný stav lze zažít například při usilovném rozdmýchávání ohně foukáním), je tedy třeba jej při pokusu usadit a dbát na jeho bezpečnost
- pH závisí také na teplotě (s rostoucí teplotou roste aktivita iontů, tedy **klesá** její **záporně vzatý** logaritmus = **klesá pH**), přičemž v důsledku dýchání teplého vzduchu do vody vzorek skutečně trochu ohřejeme; tento jev je však zřetelně slabší než efekt rozpouštění CO_2 ve vodě; celý jev ještě trochu komplikuje fakt, že rozpustnost CO_2 ve vodě s rostoucí teplotou klesá; snažíme se tedy, aby voda měla na počátku teplotu okolí či mírně vyšší, aby se foukáním teplého vzduchu ohřála co nejméně



Jak nastavit delší čas měření

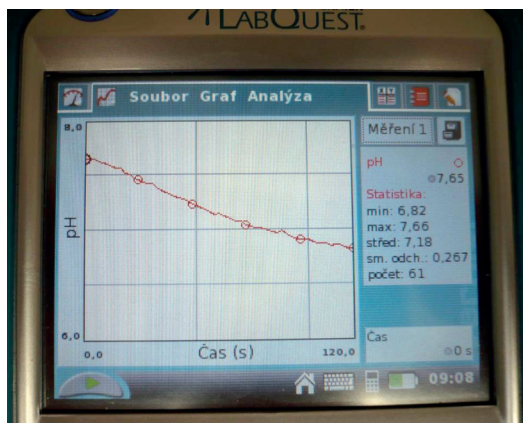
Může se stát, že budeme chtít změnit parametry experimentu (např. měřit déle než přednastavených 120 s). V takovém případě ťukněte plastovým perem nebo prstem do oblasti **Režim**→**Frekvence**→**Trvání** (obr. 3) a změňte hodnoty v příslušných políčkách (obr. 4 – A). Pokud se automaticky neobjeví softwarová klávesnice, můžete ji vyvolat ťuknutím na příslušnou ikonu (obr. 4 – B).



Obr. 3 – nastavení měření na LabQuestu



Obr. 4 – nastavené délky měření



Obr. 5 – naměřené hodnoty

Teoretický úvod k úlohám s oblasti acidobazických titrací

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Martin Krejčí

Základní pojmy 1. Protolytické reakce jsou takové, na nichž se podílejí protolyty. **Protolyt** je elektrolyt, který je schopen ve vhodném rozpouštědle odštěpit nebo vázat vodíkový proton. Odštěpuje-li H^+ (vodíkový proton), označujeme jej jako **kyselinu (HA)**, váže-li proton, považujeme tento protolyt za **zásadu (B)**. Tato novější koncepce kyselin a zásad podle Brønsteda nahradila dřívější tzv. Arrheniovu teorii kyselin a zásad (pozn. existují i jiné teorie kyselin a zásad, např. Lewisova aj.).

Odštěpením protonu z kyseliny vznikne zásada, vázáním protonu na zásadu vznikne kyselina.

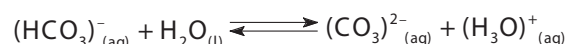
Dvě částice, jejichž struktura se liší pouze o jeden proton, se označují jako **konjugovaný pár** (např. CH_3COOH a CH_3COO^- , NH_3 a NH_4^+).



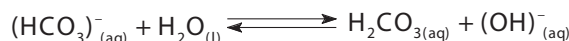
Síla kyselin a zásad, jako jedna z důležitých charakteristik kyselin a zásad, vyjadřuje jejich disociační schopnost. Kyselina je tím silnější, čím snadněji odštěpuje proton (tj. u silných kyselin lze považovat disociační schopnost pro nízké koncentrace za 100%), zásada je tím silnější, čím snadněji proton váže (tj. i pro silné zásady lze považovat disociaci za 100%).

Pozn.: Stupeň zředění výrazně disociační schopnost ovlivňuje!!!

Některé sloučeniny se mohou chovat jako kyseliny i jako zásady. Jsou to tzv. **amfolyty**. Příkladem amfolytu jsou soli vzniklé částečnou neutralizací vícesytných kyselin. Například anion $(HCO_3)_-(aq)$ se může chovat i jako kyselina:

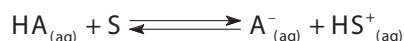


i jako zásada:



Amfolytem je též např. kyselina aminooctová NH_2CH_2COOH , která ve své struktuře obsahuje kyselé i bazické se chovající charakteristickou funkční skupinu.

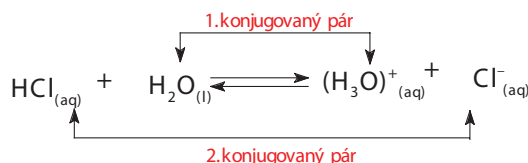
Proton nemůže být v roztoku volný, může se tedy odštěpit z kyseliny **HA** pouze tehdy, může-li jej rozpouštědlo nebo jiná látka vázat. Ve výše uvedených rovnicích plní tuto roli H_2O . Rozpouštědlo **S** se tedy v tomto případě chová jako zásada:



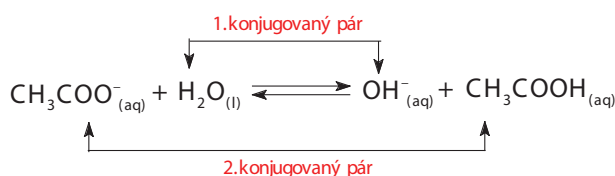
Čím silnější zásadou je rozpouštědlo, tím více bude poutat protony a tím více bude v tomto rozpouštědle disociovat kyselina HA. To je hlavní výhoda Brønstedovy teorie, neboť vyhovuje i pro nevodné roztoky kyselin a zásad a dovede vysvětlit různou sílu téže kyseliny nebo zásady v různých rozpouštědlech.

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Protolytická reakce (rovnováha) vždy obsahuje členy dvou konjugovaných párů (kyselina – zásada), např.



nebo:



Z předchozího textu je zřejmé, že síla kyselin a zásad může být ovlivněna rozpouštědlem. Podle chování dělíme rozpouštědla na

1 amfiprotní (protická) – podléhají autoprotolýze, tj. reakci



při níž ze dvou molekul rozpouštědla SH vznikne současně zásada i kyselina. Tato rozpouštědla mohou protony přijímat i odevzdávat. Amfiprotní rozpouštědla dělíme podle toho, která schopnost u nich převažuje, na

- vyrovnaná – mají přibližně stejnou schopnost chovat se jako kyselina i zásada (voda, alkoholy).
- protofilní – rozpouštědla s převažujícími bazickými vlastnostmi (např. kapalný amoniak, dimethylformamid).
- protogenní – rozpouštědla s převažujícími kyselými vlastnostmi (např. kyselina octová, sírová).

2 aprotogenní – mohou protony jen přijímat (pyridin, dimethylsulfoxid, monoketony, ethery).

3 inertní – nepřijímají ani neuvolňují protony (např. hexan, benzen, tetrachlormethan).

Nejběžnějším rozpouštědlem v analytické chemii je voda. Je rozpouštědlem amfiprotním, vyrovnaným, a podléhá autoprotolýze, při níž reagují její dvě molekuly tak, že se jedna chová jako kyselina a druhá jako zásada:



Rovnovážná konstanta autoprotolýzy je

$$K_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O})^+} \cdot a_{(\text{OH})^-}}{a_{(\text{H}_2\text{O})}^2}$$

Voda v tomto případě neobsahuje žádnou rozpuštěnou složku, je tedy chemickým indivi-
duem a její aktivita je rovna jedné $a_{(\text{H}_2\text{O})} = 1$. Pro rovnovážnou konstantu potom platí vztah

$$K_{(\text{H}_2\text{O})} = a_{(\text{H}_3\text{O})^+} \cdot a_{(\text{OH})^-}$$

Tuto konstantu nazýváme **iontový součin vody**. Pokud místo aktivit budeme uvažovat koncentrace, iontový součin vody (koncentrační) je definován následovně:

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

$$K_{(H_2O)} = [(H_3O)^+] \cdot [(OH)^-] \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}$$

(při 20 °C)

Iontový součin vody se mění s teplotou a s iontovou silou roztoku. Při 100 °C je pro čistou vodu

$$K_{(H_2O)} \approx 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}$$

Disociací vody vzniká stejné látkové množství $(H_3O)^+$ jako $(OH)^-$, takže v čisté vodě platí následující rovnost $[(H_3O)^+] = [(OH)^-]$:

platí tedy:

$$[(H_3O)^+] = [(OH)^-] = \sqrt{K_{H_2O}} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

(při 20°C).

Vzhledem k nízkým hodnotám molárních koncentrací iontů H_3O^+ nebo OH^- převádíme tyto na zápornou hodnotu jejich dekadických logaritmů.

$$-\log[(H_3O)^+] = -\log[(OH)^-] = pH = pOH \approx 7$$

(při 20°C)

Platí tedy

$$pH + pOH = pK_{H_2O} \approx 14$$

Pro kyselé roztoky platí $[(H_3O)^+] > [(OH)^-]$, pro zásadité $[(H_3O)^+] < [(OH)^-]$.

Zatímco silné elektrolyty (kyseliny i zásady) disociují kompletně, a pro jednosytné kyseliny tedy platí relace rovnosti mezi molární koncentrací kyseliny $c_{(HA)}$ a rovnovážnou molární koncentrací oxoniového kationu $[(H_3O)^+]$

$$c_{(HA)} = [(H_3O)^+]$$

slabá kyselina HA disociuje ve svém roztoku pouze částečně



např.



Použijeme-li místo aktivit rovnovážné koncentrace a tyto dosadíme do Guldberg-Waageova zákona a předpokládáme-li, že $[H_2O] = \text{konst.}$, pak rovnovážná konstanta reakce přejde na konstantu, která se nazývá **konstanta acidity** K_{HA} :

$$K_{HA} = \frac{[(H_3O)^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

pro disociaci kyseliny octové platí následující konstanta acidity K_{HA} :

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[(H_3O)^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Konjugovaná zásada kyseliny HA je schopna přijmout vodíkový kation



U aniontů pocházejících ze slabých kyselin, tedy i u octanového anionu, hovoříme o hydrolyze. Následující rovnováha ukazuje chování octanového anionu ve vodě



Výše uvedená disociační rovnováha je charakterizovaná **konstantou bazicity K_B**

$$K_B = \frac{[(HA)] \cdot [(OH)^-]}{[A^-]}$$

pro disociaci octanového anionu potom platí následující tvar této konstanty

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [(OH)^-]}{[(CH_3COO)^-]}$$

Mezi konstantou acidity kyseliny a konstantou bazicity její konjugované zásady platí následující vztah, který je důležitý pro přepočty mezi těmito konstantami

$$K_{HA} \cdot K_B = K_{H_2O}$$

Konstanty acidity i bazicity se obvykle uvádějí ve formě záporných hodnot svých logaritmů (pK), tedy

$$pK_{HA} = -\log K_{HA} \quad pK_B = -\log K_B$$

Mezi pK_{HA} a pK_B platí

$$pK_{HA} + pK_B = pK_{H_2O} \approx 14$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Hodnoty pK_{HA} některých kyselin:

Kyselina (ion)	$pK_{(HA)}$	Kyselina (ion)	$pK_{(HA)}$
Amonium	9,25	Ftalová: pK_{HAI}	2,95
Benzoová	4,20	pK_{HAII}	5,41
Boritá	9,24	Jantarová: pK_{HAI}	4,21
Citronová: pK_{HAII}	3,13	pK_{HAII}	5,64
pK_{HAII}	4,77	Kyanovodíková	9,22
pK_{HAIII}	6,40	Mravenčí	3,75
EDTA: pK_{HAI}	2,07	Octová	4,75
pK_{HAII}	2,75	Pyridinium	5,18
pK_{HAIII}	6,24	Sulfan: pK_{HAI}	7,07
pK_{HAIV}	10,34	pK_{HAII}	12,20
Fenol	9,98	Siřičitá: pK_{HAI}	1,76
Fosforečná: pK_{HAI}	2,16	pK_{HAII}	7,21
pK_{HAII}	7,21	Uhličitá: pK_{HAI}	6,35
pK_{HAII}	12,32	pK_{HAII}	7,21
Vinná: pK_{HAI}	3,03		
pK_{HAII}	4,37		

Hodnoty pK_B některých slabých zásad:

Zásada (ion)	$pK(B)$	Zásada (ion)	$pK(B)$
Amoniak	4,76	Hydrazin	6,01
Anilin	9,38	$(HCO_3)^-$	7,65
Diethylamin	3,02	$(CO_3)^{2-}$	3,67
Ethylendiamin: pK_{BI}	3,35	pyridin	8,83
pK_{BII}	6,48		

2. Acidobazické rovnováhy – výpočty pH Při výpočtu hodnoty pH roztoku, která je výsledkem ustavené acidobazické rovnováhy, je třeba nejprve určit, které protolyty jsou přítomny v roztoku, a pak rozhodnout, které z nich výrazně ovlivňují jeho pH. Kdybychom se snažili vypočítat správnou hodnotu pH tak, že bychom zahrnuli všechny protolyty v roztoku přítomné a všechny acidobazické rovnováhy, které se mohou uplatnit, získali bychom často rovnici vyššího než druhého stupně. Obvykle však postačí jen přibližná hodnota pH, která např. umožní sestavit průběh změny hodnoty pH při titraci nebo zjistit pH při dosažení bodu ekvivalence a pro tento účel postačí uvažovat jednu či dvě hlavní acidobazické rovnováhy.

V dalším textu odvodíme vztahy pro přibližný výpočet pH roztoků jednotlivých typů protolytů.

2.1 Silná kyselina Silná kyselina je ve zředěném vodném roztoku dokonale disociována. Platí tedy následující rovnost: $c_{(HA)} = [H_3O^+]$.

$c_{(HA)}$ – analytická koncentrace kyseliny
 $[H_3O^+]$ – rovnovážná koncentrace oxoniového iontu

Pokud je kyselina jednosytná (např. HCl), pak platí $c_{HCl} = [H_3O^+]$. Je-li dvojsytná (např. H_2SO_4), je rovnovážná koncentrace oxoniového iontu dvojnásobkem analytické koncentrace kyseliny: $[H_3O^+] = 2c(H_2SO_4)$

(pozn. v případě kyseliny sírové lze uvažovat o úplné disociaci i do druhého stupně).


Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Tedy

$$pH = -\log[(H_3O)^+] = -\log c_{HA}$$

2.2 Vše, co bylo uvedeno o silné kyselině, platí obdobně o silné zásadě. Tedy $c_{(B)} = [(OH)^-]$,
Silná zásada takže $pOH = -\log c(OH)^-$. Pro pH silné zásady platí následující vztah:

$$pH = 14 + \log[(OH)^-]$$

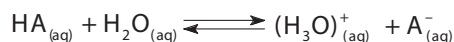
2.3 Vyjdeme z rovnice pro konstantu acidity
Slabá
jednosytná
kyselina

$$K_{HA} = \frac{[(H_3O)^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

z ní plyne pro molární koncentraci oxoniového kationtu

$$[(H_3O)^+] = K_{HA} \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Z rovnice disociace kyseliny je zřejmé, že $[A^-] = [(H_3O)^+]$



a současně z povahy slabých elektrolytů je zřejmé, že $[HA] \approx c_{(HA)}$, neboť zmenšení původní koncentrace kyseliny $c_{(HA)}$ o disociovaný podíl lze u slabých, tj. málo disociovaných kyselin, zanedbat. Dosazením a úpravou získáme

$$[(H_3O)^+] \approx \sqrt{K_{HA} \cdot c_{(HA)}}$$

a po zlogaritmování dostaneme pro hodnotu pH slabých jednosytných kyselin následující vztah

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{HA} - \log c_{(HA)})$$

Tohle lze tvrdit jen tehdy, pokud $[(H_3O)^+]$ není srovnatelné s c_{HA} , tedy pro vyšší koncentrace slabých kyselin.

2.4 Vztah pro rovnovážnou koncentraci oxoniového kationu $[(H_3O)^+]$ u slabých jednosytných
Slabá kyselin platí analogicky pro rovnovážnou koncentraci hydroxidového anionu $[(OH)^-]$ pro
jednosytná slabé jednosytné zásady, a potom pro pOH platí
zásada

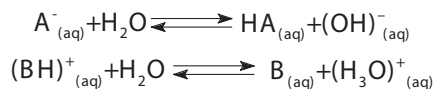
$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log c_{(B)})$$

pro přibližnou hodnotu pH potom platí následující vztah

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_{(B)})$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

2.5 Hydrolyzovatelné soli Jako slabé elektrolyty (kyseliny a zásady) se mohou chovat i ionty, které reagují s molekulami vody ve vodném prostředí. K reakcím dochází dle následujících schémat:



Reakce se nazývá **hydrolyza**. Do roztoku se generují ionty, které budou ovlivňovat hodnotu pH, a tuto budou dle typu iontu posouvat do kyselé či bazické oblasti pH. K přibližné hodnotě pH takového roztoku potom můžeme dojít za použití následujících vztahů

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{(BH^+)} \cdot c_{(BH^+)}}$$

Úpravou tohoto výrazu dostaneme výraz

$$[H_3O^+] = \sqrt{\left(\frac{K_v}{K_B}\right) \cdot c_{(BH^+)}}$$

Po zlogaritmování dostaneme výslednou rovnici pro výpočet pH hydrolyzovatelné soli, kde hydrolyze podléhá kation

$$pH = \frac{1}{2} (pK_v - pK_B - \log c_{(BH^+)})$$

Analogicky s výrazem předcházejícím lze odvodit i výraz pro výpočet pH roztoků hydrolyzovatelných solí, kde hydrolyze podléhá anion pocházející ze slabé kyseliny

$$\begin{aligned} [(OH)^-] &= \sqrt{K_{A^-} \cdot c_{A^-}} \\ [(OH)^-] &= \sqrt{\left(\frac{K_v}{K_{HA}}\right) \cdot c_{A^-}} \\ pH &= \frac{1}{2} (pK_v + pK_{HA} + \log c_{(A^-)}) \end{aligned}$$

2.6 Tlumivé roztoky Tlumivé roztoky, jiným názvem **ústočné roztoky** či **pufry**. Jedná se o směsi tvořené jednak slabou kyselinou a její solí se silnou zásadou (např. CH_3COOH/CH_3COONa), nebo slabou zásadou a její solí se silnou kyselinou (např. NH_3/NH_4Cl). Jejich zásadní vlastností je schopnost udržovat hodnotu pH soustavy na přibližně konstantní hodnotě, a kompenzovat malé přídatky i silných elektrolytů do těchto soustav.

Z hlediska Brønstedovy teorie kyselin a zásad se tedy jedná o směsi slabé kyseliny a její konjugované zásady, nebo slabé zásady a její konjugované kyseliny. Rovnovážnou koncentraci oxoniového kationu $[(H_3O)^+]$ lze určit z konstanty acidity či konstanty bazicity

$$K_{(HA)} = \frac{[(A)^-] \cdot [(H_3O)^+]}{[HA]}$$

úpravou získáme rovnici pro výpočet rovnovážné koncentrace oxoniového kationu

$$[(H_3O)^+] = K_{(HA)} \cdot \frac{[HA]}{[(A)^-]}$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Po zlogaritmování získáme výslednou rovnici, která se jmenuje Handerson–Hasellbachova rovnice

$$pH = pK_{(HA)} + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

Lze ji ještě upravit do finálního tvaru

$$pH = pK_{(HA)} + \log[A^-] - \log[HA]$$

Pro zásady by se jednalo o naprosto analogické tvary, pouze by se operovalo s konstantou bazicity K_b a s nezbytným rozdílem pOH od pK_v :

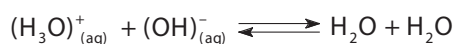
$$pH = pK_v - \left(pK_b + \log \left(\frac{[(BH)^+]}{[B]} \right) \right)$$

případně

$$pH = pK_v - pK_b - \log[(BH)^+] + \log[B]$$

Využití při titraci 3. Acidobazické reakce jsou základem metod neutralizační odměrné analýzy (neutralizačních titrací). Stanovujeme-li obecně nějakou zásadu, zjišťujeme objem odměrného roztoku kyseliny, který musíme přidat k dosažení chemické ekvivalence (tj. bodu ekvivalence), a taková titrace se nazývá **acidimetrie**. Stanovujeme-li nějakou kyselinu, titrujeme odměrným roztokem zásady, jehož objem do bodu ekvivalence měříme, a taková titrace se nazývá **alkalimetrie**.

Při neutralizačních titracích probíhá reakce typu



Jiné typy titrací jsou založeny na oxidačně-redukčních, srážecích či komplexotvorných chemických reakcích. U všech typů reakcí se během titrace mění sledovaná veličina v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku (např. hodnota pH, potenciál elektrody ponořené do titrovaného roztoku, absorpce záření tímto roztokem, elektrická vodivost titrovaného roztoku apod.). Tuto změnu lze též sledovat v závislosti na **vytitrovaném podílu a** . Je to poměr látkového množství stanovované látky, které již zreagovalo s odměrným roztokem (n_{vyt}), k původnímu látkovému množství stanovované látky ($n_{pův}$).

$$a = \frac{n_{vyt}}{n_{pův}}$$

Látkové množství n_{vyt} zjistíme z látkového množství odměrného roztoku, jež bylo při titraci přidáno. K přepočtu látkového množství jedné látky na ekvivalentní látkové množství druhé látky použijeme **stechiometrický (titrační) faktor f_r** , odvozený z vyčíslené rovnice chemické reakce.

3.1 Titrační křivka Aby se mohl při titraci co nejpřesněji zjistit bod ekvivalence, sleduje se změna takové veličiny, která se mění v okolí bodu ekvivalence nejvýrazněji. Graficky vyjádřená závislost této veličiny na objemu přidaného odměrného roztoku se nazývá **titrační křivka**.

Při neutralizačních titracích se v okolí bodu ekvivalence výrazně mění hodnota pH titrovaného roztoku. Titrační křivka neutralizačních titrací tedy vyjadřuje závislost pH titrovaného roztoku na objemu přidaného odměrného roztoku. Z tvaru titrační křivky můžeme usuzovat na přesnost titrace. Průběh titrační křivky můžeme zjistit experimentálně nebo výpočtem. Uvedeme výpočet průběhu titrační křivky pro titrace různých kyselin roztokem silné jednosytné zásady (alkalického hydroxidu).

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

3.1.1 Titrace silné kyseliny (např. HCl) silnou jednosytnou zásadou (např. NaOH) (viz. tabulka + graf č. 1)

- pH na počátku titrace: v roztoku je pouze silná jednosytná kyselina; hodnotu pH počítáme podle vztahu pro výpočet pH silných jednosytných kyselin

$$pH = -\log [(H_3O)^+]$$

- pH před bodem ekvivalence: v roztoku je zbytek silné kyseliny (HCl) a vznikající sůl (NaCl), která není v tomto případě (při neutralizaci silné kyseliny silnou zásadou) protolytem; hodnota pH se opět vypočítá podle vztahu

$$pH = -\log [(H_3O)^+]$$

koncentraci zbývajících (tedy ještě neztitrovaných) HCl vypočteme podle vztahu

$$c_{(HCl)} = \frac{(c_{(HCl)_{poč.}} \cdot V_{(HCl)_{poč.}}) - (c_{NaOH} \cdot V_{NaOH})}{(V_{(HCl)_{poč.}} + V_{NaOH})}$$

- pH v bodě ekvivalence: označuje se **pT** a nazývá se **titrační exponent**; roztok obsahuje pouze chlorid sodný, který není protolyt – jako protolyt se uplatní pouze voda a $pH \approx 7$.)

- pH za bodem ekvivalence: v roztoku je přítomen volný hydroxid sodný a chlorid sodný, který není protolyt; hodnota pH se vypočítá podle vztahu

$$pH = 14 + \log [(OH)^-]$$

Koncentraci volného (nadbytečného) hydroxidu sodného (c'_{NaOH}) vypočteme podle následujícího výrazu

$$c'_{(NaOH)} = \frac{(c_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}) - (c_{(HCl)_{poč.}} \cdot V_{(HCl)_{poč.}})}{(V_{(HCl)_{poč.}} + V_{(NaOH)})}$$

3.1.2 Titrace slabé jednosytné kyseliny (např. CH₃COOH) silnou jednosytnou zásadou (např. NaOH) (viz tabulka + graf č. 2)

- pH na počátku titrace: v roztoku je pouze kyselina octová; hodnota pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2} (pK_{(HA)} - \log c_{(HA)})$$

- pH před bodem ekvivalence: v roztoku je kyselina octová a octan sodný, což je tlumivý roztok; jeho pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx pK_{(HA)} + \log c_{(A^-)} - \log c_{(HA)}$$

Potřebné koncentrace $c_{(HA)}$ a $c_{(A^-)}$ se vypočítají takto

$$c_{(HA)} = c_{(CH_3COOH)} = \frac{(c_{(CH_3COOH)} \cdot V_{(CH_3COOH)}) - (c_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)})}{(V_{(CH_3COOH)} + V_{(NaOH)})}$$

$$c_{(A^-)} = c_{(CH_3COO^-)} = \frac{c_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}{V_{(CH_3COOH)} + V_{(NaOH)}}$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Při spotřebě $V_{(\text{NaOH})} = V_{\text{ekv}}/2$, kde V_{ekv} je spotřeba odměrného roztoku v bodu ekvivalence, je $c_{(\text{A}^-)} = c_{(\text{HA})}$ a $\text{pH} = \text{p}K_{(\text{HA})}$. Hodnota $\text{p}K_{(\text{HA})}$ se tedy rovná pH roztoku, v němž je poměr látkových množství kyseliny a její konjugované báze roven 1.

– **pH v bodě ekvivalence:** v roztoku je octan sodný a jako protolyt se uplatní octanový anion; hodnota pH se vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} \approx 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{(\text{HA})} + \log c_{(\text{A}^-)})$$

$$c_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})_{\text{ekv.}}}}{V_{(\text{CH}_3\text{COOH})} + V_{(\text{NaOH})_{\text{ekv.}}}}$$

– **pH za bodem ekvivalence:** Roztok obsahuje octan sodný a hydroxid sodný, tedy dva protolyty. Protolýza octanu sodného jako slabého protolytu v přítomnosti hydroxidu sodného jako silného protolytu je potlačena a pro výpočet se může zanedbat. Počítáme tedy tak, jako kdyby byl v roztoku přítomen samotný hydroxid sodný, tedy obdobně jako při titraci silné kyseliny hydroxidem sodným.

3.1.3 Titrace slabé jednosytné zásady (např. NH_3) silnou jednosytnou kyselinou (např. HCl) (viz tabulka + graf č. 3)

– **pH na začátku titrace:** v roztoku je pouze amoniak, tedy slabá zásada; pH se potom vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} \approx 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{(\text{B})} - \log c_{(\text{B})})$$

– **pH před bodem ekvivalence:** v roztoku je zbytek amoniaku a vznikající chlorid amonný, jedná se tedy o tlumivý roztok; jeho pH se vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{v}} - \text{p}K_{(\text{B})} - \log c_{(\text{BH}^+)} + \log c_{(\text{B})}$$

Potřebné koncentrace obou protolytů jsou

$$c_{(\text{B})} = c_{(\text{NH}_3)} = \frac{(c_{(\text{NH}_3)}_{\text{poč.}} \cdot V_{(\text{NH}_3)}_{\text{poč.}}) - (c_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})})}{(V_{(\text{NH}_3)}_{\text{poč.}} + V_{(\text{HCl})})}$$

$$c_{(\text{BH}^+)} = c_{(\text{NH}_4^+)} = \frac{c_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{(V_{(\text{NH}_3)}_{\text{poč.}} + V_{(\text{HCl})})}$$

– **pH v bodě ekvivalence:** v roztoku je přítomný pouze chlorid amonný; pH se vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{(\text{B})} + \log c_{(\text{BH}^+)})$$

$$c_{(\text{BH}^+)} = c_{(\text{NH}_4^+)} = \frac{c_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})_{\text{ekv.}}}}{V_{(\text{NH}_3)}_{\text{poč.}} + V_{(\text{HCl})_{\text{ekv.}}}}$$

– **pH za bodem ekvivalence:** v roztoku se nachází chlorid amonný a kyselina chlorovodíková, tedy slabá kyselina (NH_4^+) a silná kyselina (HCl); protolýzu slabé kyseliny v přítomnosti kyseliny silné můžeme zanedbat a přibližnou hodnotu pH vypočítáme tak, jako kdyby byla v roztoku samotná HCl , jejíž koncentraci $c'_{(\text{HCl})}$ vypočítáme takto

$$c'_{(HCl)} = \frac{(c_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}) - (c_{(NH_3)_{poč.}} \cdot V_{(NH_3)_{poč.}})}{(V_{(HCl)} + V_{(NH_3)_{poč.}})}$$

3.1.4 Titrace vícesytné kyseliny (např. H_3PO_4) (viz. tabulka + graf č.4)

- pH na počátku titrace: v roztoku je obsažena vícesytná kyselina (H_3PO_4); přibližnou hodnotu pH jejího roztoku vypočteme podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{(HA)} - \log c_{(HA)})$$

Tento způsob výpočtu můžeme použít při základní úvaze o hodnotách dílčích konstant acidity jednotlivých dílčích disociačních rovnováh vícesytné kyseliny, přičemž platí, že $K_{(HA)_I}$ téměř všech běžných vícesytných kyselin je alespoň 10x větší než hodnota $K_{(HA)_{II}}$ a ta je opět podstatně větší než $K_{(HA)_{III}}$.

- pH před prvním bodem ekvivalence: v roztoku je směs kyseliny H_3PO_4 a vzniklé konjugované zásady ($H_2PO_4^-$), tedy tlumivý roztok, jehož pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx pK_{(HA)_I} + \log c_{(A^-)} - \log c_{(HA)}$$

Za $pK_{(HA)}$ se dosadí $pK_{(HA)_I}$ a koncentrace $c_{(HA)}$ a $c_{(A^-)}$ se vypočtou podobně jako při titraci slabé jednosytné kyseliny.

- pT₁: v 1. bodě ekvivalence je v roztoku amfolyt ($H_2PO_4^-$), jehož pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{(HA)_I} + pK_{(HA)_{II}})$$

- pH mezi 1. a 2. bodem ekvivalence: v roztoku je směs ($H_2PO_4^-$) a (HPO_4^{2-}), tedy směs kyseliny a konjugované zásady; při výpočtu pH tohoto tlumivého roztoku použijeme vztah

$$pH \approx pK_{(HA)_{II}} + \log c_{(A^{2-})} - \log c_{(HA^-)}$$

Při poloviční spotřebě mezi pT₁ a pT₂ platí, že $pH = pK_{(HA)_{II}}$.

- pT₂: v druhém bodě ekvivalence je v roztoku amfolyt (HPO_4^{2-}). Jeho pH se vypočítá z hodnot $pK_{(HA)_{II}}$ a $pK_{(HA)_{III}}$ podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{(HA)_{II}} + pK_{(HA)_{III}})$$

- pH mezi 2. a 3. bodem ekvivalence: v roztoku je směs (HPO_4^{2-}) a (PO_4^{3-}). Hodnota pH tohoto tlumivého roztoku se vypočítá ze vztah

$$pH \approx pK_{(HA)_{III}} + \log c_{(A^{3-})} - \log c_{(HA^{2-})}$$

- pT₃: v 3. bodě ekvivalence je v roztoku jediný protolyt (PO_4^{3-}), což je slabá zásada (anion hydrolyzované soli); k výpočtu použijeme vztahu

$$pH \approx 7 + (pK_{(HA)_{III}} + \log_{(A^{3-})})$$



Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

úloha 3

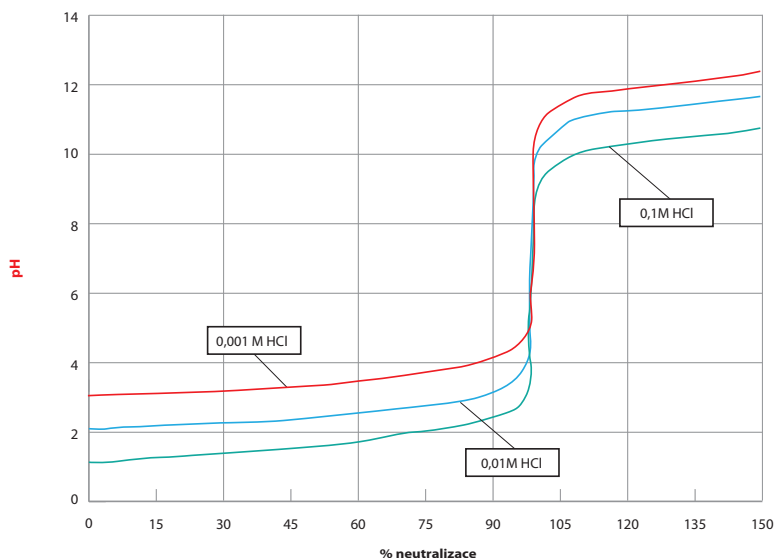
Přílohy Na závěr teoretického úvodu k acidobazickým rovnováhám je pro porovnání připojeno několik titračních křivek různých protolytů.

tabulka + graf č.1 Tabulka hodnot a titrační křivky znázorňující průběh titrace silné kyseliny silnou zásadou.

Odišný průběh odpovídá různým molárním koncentracím titrované HCl. Koncentrace odměrného roztoku, kterým byla silná zásada hydroxid sodný NaOH, činila $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Je patrné, že s klesající koncentrací HCl se zmenšuje rozpětí titračních křivek. Pro všechny tři platí, že bod ekvivalence leží při $\text{pH} = 7$. Je to důsledek skutečnosti, že v bodě ekvivalence se v roztoku nachází pouze chlorid sodný, který není protolytem, a tudíž neovlivňuje hodnotu pH výsledného roztoku.

% neutralizace	10^{-1}M HCl pH	10^{-2}M HCl pH	10^{-3}M HCl pH
0	1,10	2,04	3,00
10	1,18	2,08	3,05
50	1,55	2,36	3,30
90	2,31	3,04	4,00
99	3,30	4,04	5,00
99,9	4,30	5,04	6,00
99,99	5,30	6,04	6,79
100,00	7,00	7,00	7,00
100,01	8,70	7,96	7,21
100,10	9,70	8,96	8,00
101,00	10,70	9,96	9,00
110,00	11,64	10,96	10,00
150,00	12,24	11,60	10,69

**Titrace
silné
kyseliny
silnou
zásadou**

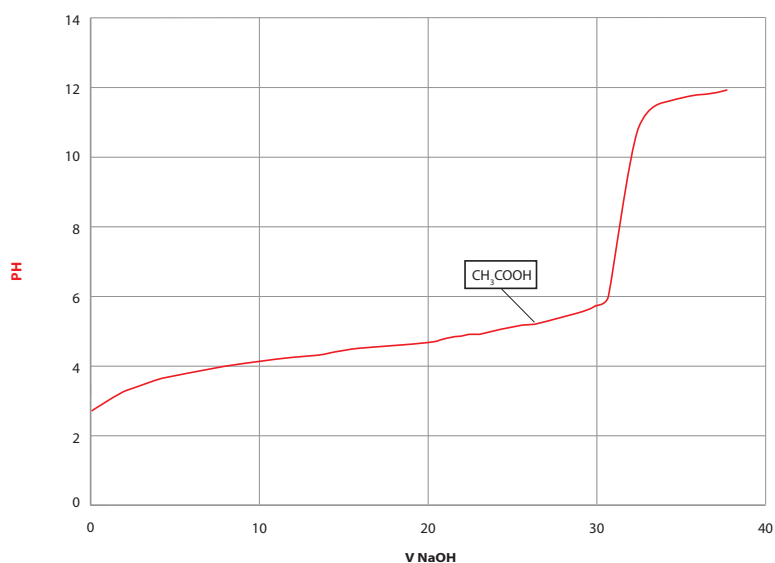


Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

tabulka + graf č.2 Tabulka hodnot a titrační křivka znázorňující průběh titrace slabé kyseliny CH_3COOH (k. octová) silnou zásadou NaOH .

číslo měření	V(NaOH) 0,1M [ml]	pH	číslo měření	V(NaOH) 0,1M [ml]	pH
1.	0	2,60	15.	25	5,00
2.	2	3,18	16.	26	5,09
3.	4	3,56	17.	27	5,20
4.	6	3,77	18.	28	5,32
5.	8	3,93	19.	29	5,47
6.	10	4,04	20.	30	5,72
7.	12	4,16	21.	31	6,09
8.	14	4,27	22.	32	9,55
9.	16	4,42	23.	33	11,02
10.	18	4,54	24.	34	11,42
11.	20	4,65	25.	35	11,59
12.	22	4,78	26.	36	11,70
13.	23	4,84	27.	37	11,77
14.	24	4,92	28.	38	11,85

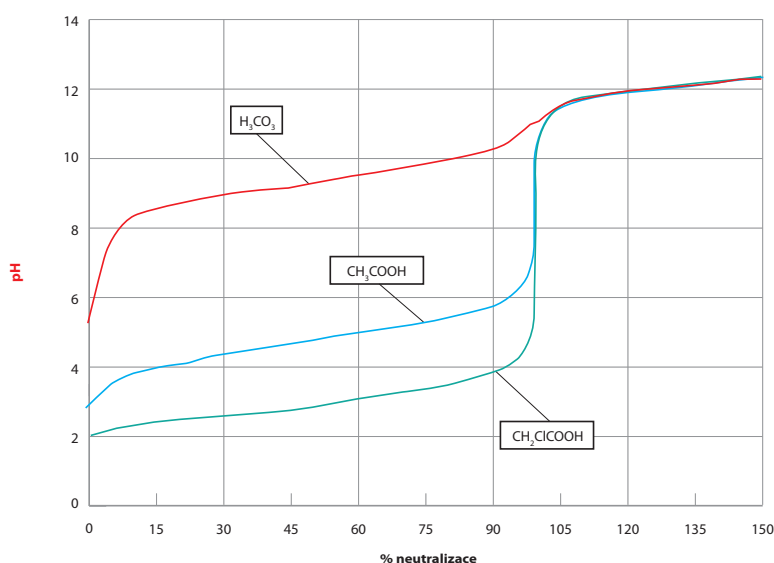
**Titrace
slabé
kyseliny
silnou
zásadou**



tabulka + graf č.2 Tabulka hodnot a titrační křivka znázorňující průběh titrace různých slabých kyselin (H_3BO_3 , CH_3COOH , ClCH_2COOH) silnou zásadou NaOH . Rozdíly hodnot konstant acidity přináší rozdílnost ve tvarech titračních křivek.

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

neutralizace %	kyselina chloroctová pH	kyselina octová pH	kyselina boritá pH
0	1,93	2,88	5,12
10	2,36	3,81	8,28
50	2,86	4,76	9,23
90	3,82	5,72	10,19
99	4,86	6,76	10,91
100	7,78	8,73	10,96
101	10,70	10,7	11,05
110	11,64	11,64	11,64
150	12,24	12,24	12,24

**Titrace
slabých
kyselin
silnou
zásadou**


tabulka + graf č.3 Tabulka hodnot a titrační křivka znázorňující průběh titrace různých slabých zásad (NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$) silnou kyselinou HCl .

Neutralizační titrace byly vždy provedeny pro slabou zásadu o molární koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a použitý odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové měl koncentraci také $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Rozdílné průběhy souvisí s rozdílnou silou příslušných zásad, což je vidět z hodnot konstant bazicity.

pK_B (diethylamin – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$) = **3,02**

pK_B (amoniak – NH_3) = **4,76**

pK_B (anilin – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) = **9,38**

neutralizace %	diethylamin pH	amoniak pH	anilin pH
0	11,94	11,12	8,81
10	11,60	10,19	5,57
50	10,98	9,24	4,62
90	10,03	8,28	3,66
99	8,98	7,24	3,11
100,00	6,14	5,27	2,96
101,80	4,00	4,00	2,51
110,00	2,08	2,08	2,08
150,00	1,54	1,54	1,54

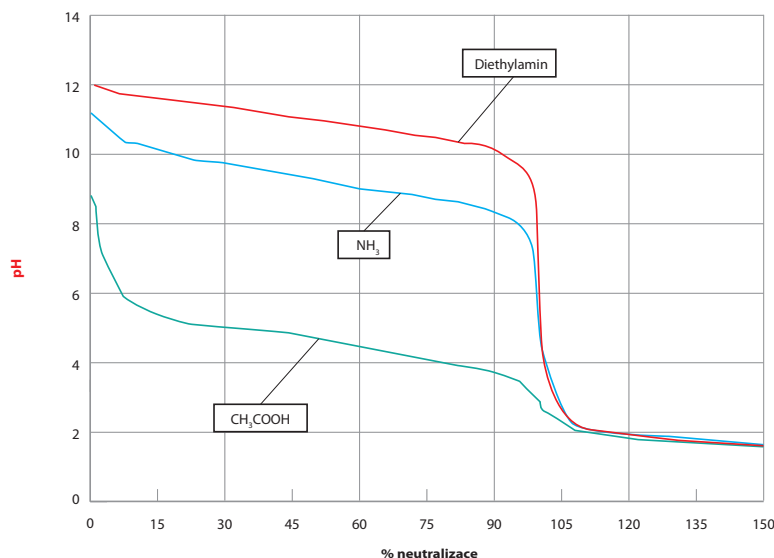


MOLAPP
MOBILNÍ LABORATOR
PŘÍRODOVĚDNÝCH
PŘEDMĚTŮ



Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

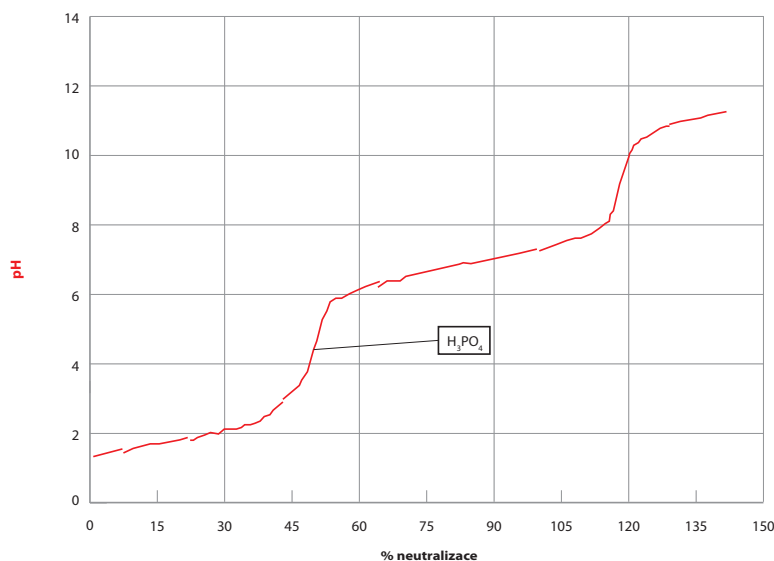
Titrace
slabých
zásad
silnou
kyselinou



tabulka + graf č.4 Tabulka hodnot vyjadřující změny hodnot pH vodného roztoku H_3PO_4 v průběhu titrace silnou zásadou NaOH.

Graf vystihující průběh titrace vícesytné kyseliny H_3PO_4 silnou zásadou NaOH. Dobře jsou vidět dva body ekvivalence, třetí se ukazuje pouze velmi slabě, a není dobře pozorovatelný.

Titrace
vícesytné
kyseliny
silnou
zásadou





Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

číslo měření	V 0,1M NaOH	pH titrovaného roztoku	číslo měření	V 0,1M NaOH	pH titrovaného roztoku
	0	1,35			
1.	5	1,40	35.	84	6,64
2.	7	1,43	36.	86	6,70
3.	9	1,50	37.	88	6,75
4.	11	1,60	38.	90	6,80
5.	13	1,65	39.	92	6,85
6.	15	1,68	40.	94	6,90
7.	17	1,72	41.	96	6,95
8.	19	1,77	42.	98	7,00
9.	21	1,82	43.	100	7,06
10.	23	1,85	44.	102	7,12
11.	26	1,90	45.	104	7,18
12.	30	2,00	46.	106	7,24
13.	32	2,04	47.	108	7,30
14.	34	2,12	48.	110	7,37
15.	38	2,17	49.	112	7,44
16.	42	2,26	50.	114	7,52
17.	45	2,33	51.	116	7,62
18.	50	2,50	52.	118	7,73
19.	52	2,67	53.	120	7,86
20.	54	2,95	54.	122	8,05
21.	56	3,23	55.	125	8,62
22.	58	3,53	56.	127	9,65
23.	60	4,18	57.	129	10,21
24.	62	5,22	58.	131	10,48
25.	64	5,78	59.	133	10,66
26.	66	5,94	60.	135	10,80
27.	68	6,03	61.	137	10,90
28.	70	6,15	62.	139	10,98
29.	72	6,24	63.	141	11,05
30.	74	6,32	64.	143	11,11
31.	76	6,39	65.	145	11,17
32.	78	6,45	66.	147	11,22
33.	80	6,52	67.	150	11,28
34.	82	6,58			

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování silných protolytů ve vodných roztocích, žák se detailněji seznámí s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence jako jednou ze základních instrumentálních analytických technik; během výpočtové části se žáci naučí základním vztahům výpočtů pH silných protolytů; dle použité koncentrace stanovovaného protolytu, případně odměrného roztoku, titrační křivka variuje a při interpretaci si žák osvojuje podstatná fakta o vlivu koncentrace roztoků na průběh stanovení; žáci se seznámí s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako metody odměrné analýzy

Klíčová slova: Alkalimetrie, silná kyselina, silná zásada, pH, bod ekvivalence, titrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Alkalimetrická titrace silné kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol pH-metrické stanovení kyseliny chlorovodíkové HCl odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH.

- Cíl**
- Pomocí odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit molární koncentraci vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl).
 - Z naměřených hodnot pH, měnících se v důsledku přidaného objemu odměrného roztoku silné zásady (NaOH) v průběhu stanovení, sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace.
 - Povšimnout si tvaru titrační křivky. Pokusit se interpretovat rozdíly mezi titračními křivkami při titraci silné kyseliny silnou zásadou, avšak s jinými koncentracemi kyseliny chlorovodíkové (HCl), případně s rozdílnou koncentrací odměrného roztoku hydroxidu sodného (NaOH).
 - Grafické zpracování a analýza titračních křivek (detekce bodu ekvivalence).
 - Využití první a druhé derivace při znázornění a detekci bodu ekvivalence.
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny chlorovodíkové na základě objemu odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Použití acidobazických indikátorů jako způsobu pro vizuální detekci bodu ekvivalence. Funkční oblast indikátoru (oblasti barevných přechodů jednotlivých strukturních forem indikátorů jako funkce pH vodných roztoků kyselin a zásad).
 - Seznámit se s titrační aparaturou používanou v kvantitativní odměrné analýze.

Teoretický úvod (viz: acidobazické rovnováhy)

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, pH-elektroda Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 1 \text{ ml}$, 10 ml , 50 ml), titrační baňka ($V = 250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$, $V = 250 \text{ ml}$), držák pH elektrody (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny chlorovodíkové $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

pozn.: Pro dosažení vyšší přesnosti stanovení je nezbytností standardizace odměrného roztoku NaOH.

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

HCl: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

R-věty **R34** Způsobuje poleptání.

R37 Dráždí dýchací orgány.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).



NaOH: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R35** Způsobuje těžké poleptání.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).



Postup práce

- 1 Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$) o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, následně přidáme 50 ml destilované vody (měřicí část pH-elektrody musí být zcela ponořena do stanoveného roztoku)! K roztoku HCl lze přidat 3 kapky zvoleného acidobazického indikátoru (fenolftalein, bromthymolová modř apod.) Pozn.: Pro práci s acidobazickými indikátory je lepší provést samostatný experiment v rámci jiného laboratorního cvičení, s širší škálou acidobazických indikátorů.

- 2 Sestavte aparaturu pro titraci (**obr. 1 a 2**).

- 3 Přes nálevku naplňte byretu odměrným roztokem $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Před vlastním plněním je třeba byretu pečlivě propláchnout destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchnout malým množstvím připraveného odměrného roztoku (cíl – minimalizace chyby stanovení způsobené pozměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety).

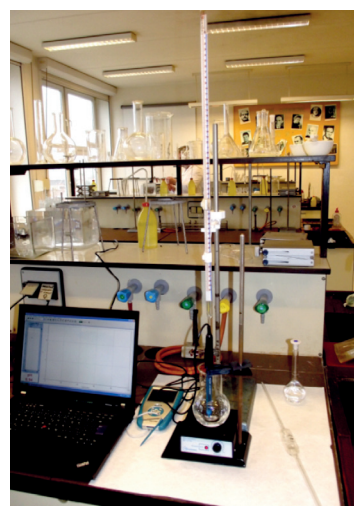
- 4 Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku, nastavíme na nulovou hodnotu (**obr. 3**).

- 5 Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny chlorovodíkové vložíme magnetické míchadlo.

- 6 Do držáku na elektrodu upevníme pH-senzor, elektroda může být umístěna i volně, poté dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části pH-elektrody.

- 7 pH-metrickou elektrodu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci roztoků o definovaném pH (při dvoubodové kalibraci používáme roztoky o $\text{pH} = 4$ a o $\text{pH} = 7$. (místo ústožného roztoku o $\text{pH} = 4$ lze použít i roztok o $\text{pH} = 10$).

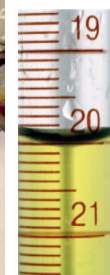
- 8 Nyní je nezbytné nastavit režim měření v programu LoggerPro pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**, po které se objeví dialogové



obr. 1



obr. 2



obr. 3

Odměrná analýza – acidobazická titrace

úloha
4

okno pro nastavení (obr. 4). Zde nastavíme variantu **Události se vstupy** (obr. 5). Následně doplníme informace o názvu sloupce, značce a jednotce manuálně zadávané veličiny (obr. 6). Potvrzením **Hotovo** máme základní nastavení režimu měření a můžeme přistoupit k vlastní realizaci měření. Lze překontrolovat nastavení grafu, hlavně měřítko os nebo formát zobrazovaných bodů apod. Není to však nezbytné, poněvadž s tímto nastavením lze pracovat i po sběru dat, ve fázi zpracování naměřených hodnot. (viz kapitola zpracování dat)

obr. 4

obr. 5

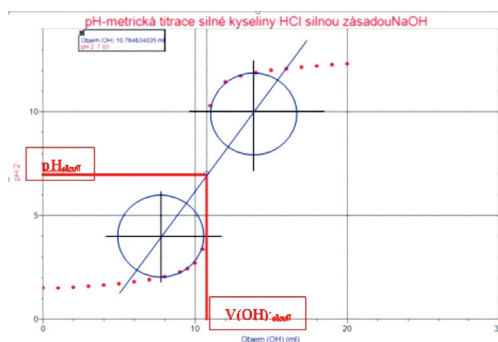
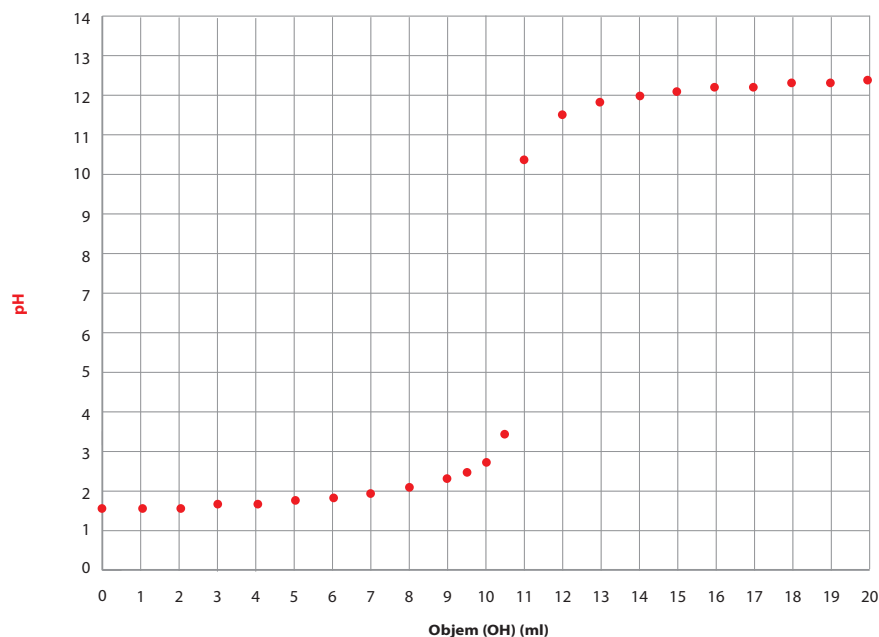
obr. 6

- 9 S takto připravenou aparaturou a nastaveným režimem měření můžeme začít vlastní titraci. pH-elektrodu ponoříme do analyzovaného roztoku. Otáčky magnetické míchačky nastavíme v rozumné míře tak, aby se analyzovaný vzorek nerozstříkoval po stěnách titrační baňky. Měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru v horní části). Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a následnému manuálnímu zadání objemu přidávaného odměrného roztoku. Během titrace volíme objem odměrného roztoku dle potřeby tak, abychom získali dostatečné množství hodnot pro vykreslení titrační křivky. Jako ideální se jeví objemy v intervalu 1–2 ml (používané objemy závisí na koncentrovanosti roztoků). Po každém přidavku je nezbytné počkat, až se na měřícím přístroji nová hodnota změněného pH ustálí. Následně za pomoci tlačítka zachování hodnot zadáme přidávaný objem odměrného roztoku a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak, abychom získali dostatek hodnot, a to jak před bodem ekvivalence, tak i za ním, aby výsledná titrační křivka byla úplná, s dobře patrnými body zlomu v celém svém průběhu.
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot uzavřeme sběr dat tlačítkem **Ukončit**, a tím je experimentální část hotova. Následuje část analytická, v které je třeba zpracovat naměřená data.

Zpracování dat Na následujícím obrázku je zobrazen výsledek sběru dat. Z takto naměřených hodnot lze zjistit $V_{(\text{OH})}$ – v bodě ekvivalence. Nejprve klikneme na tlačítko **Odečet hodnot** na základní liště a v rozbalovacím seznamu **Analýza** zatrhneme nabídku **Interpolace**, která nám zajistí dopočítávání hodnot i mimo hodnot naměřených. Pro vlastní identifikaci bodu ekvivalence potom můžeme volit jednu z následujících technik.

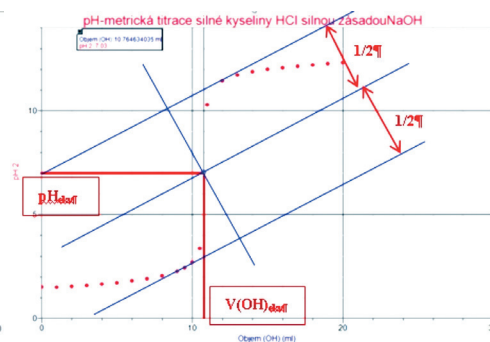


Odměrná analýza – acidobazická titrace

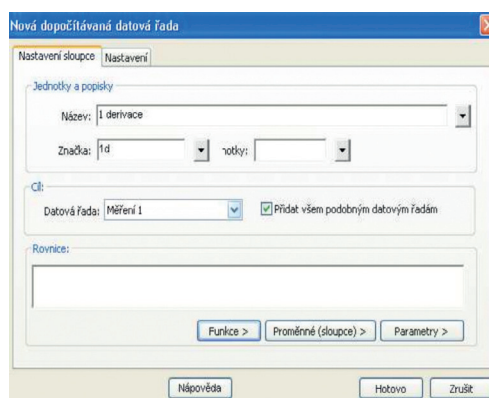


Metoda oskulačních kružnic

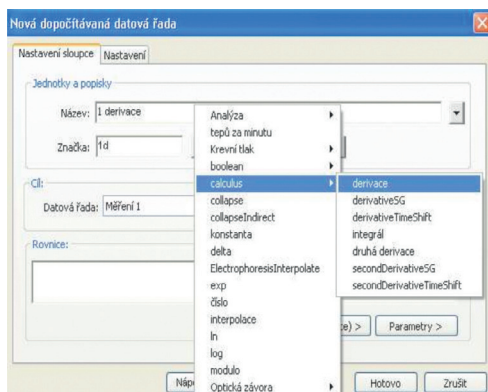
V programu LoggerPro je možno identifikovat bod ekvivalence metodou první derivace, případně metodou druhé derivace. Realizace je nutná následujícím postupem: nejprve v nabídce **Data** navolíme možnost **Nový dopočítávaný sloupec**. Objeví se dialogové okno pro nový dopočítávaný sloupec (obr. 7). Vyplníme okno **Název**, **Značka** a na závěr navolíme **funkci**, kde volíme v nabídce **calculus** (matematické funkce) a v nich **derivace**, případně **druhá derivace** (obr. 8). Následně v nabídce proměnné zvolíme **pH** v tabulce se objeví nové sloupce s hodnotami 1. či 2. derivace.



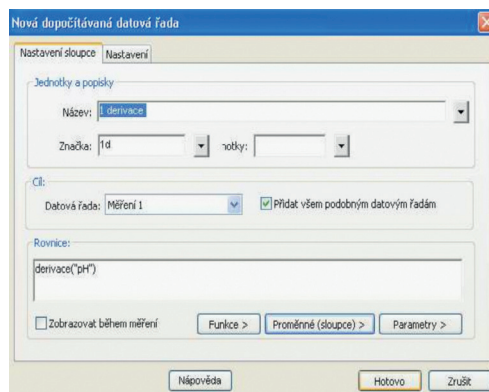
Metoda tečen



obr. 7



obr. 8



obr. 9

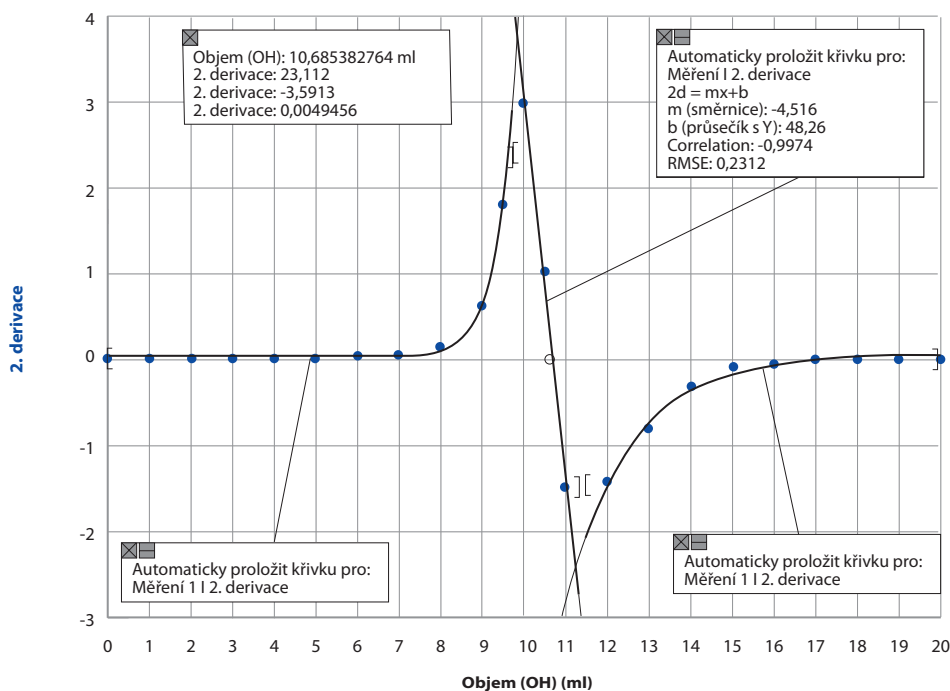
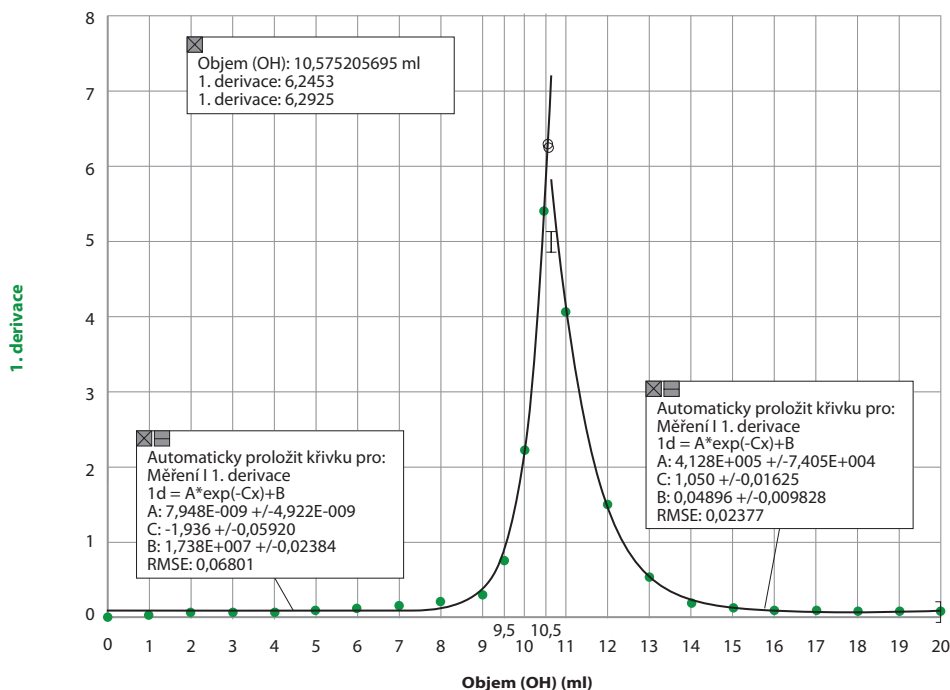
Odměrná analýza – acidobazická titrace

úloha
4

Nyní lze vykreslit grafy zobrazující průběh funkcí první či druhé derivace a v nich identifikovat body ekvivalence, jež se nachází v maximu křivky, respektive v průsečíku s osou x.

Na následujících obrázcích lze vidět výsledné grafy derivací pH podle objemu $\frac{dpH}{dV_{(OH^-)}}$

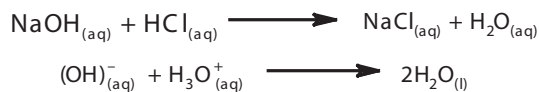
a $\frac{d^2 pH}{dV_{(OH^-)}^2}$ s vyznačenými body ekvivalence pro graf první i druhé derivace pH.



Odměrná analýza – acidobazická titrace

Výpočty Přesná koncentrace $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

Z chemické rovnice je zřejmé, že chemická reakce probíhá při jednotkové



stechiometrii. Znamená to, že v bodě ekvivalence se rovnají látková množství $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ – titrovaný roztok a $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ odměrný roztok. Platí tedy následující relace

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{OH}^-)}$$

$$c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)} = c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Při znalosti objemu (HCl), který byl titrován, a při známých charakteristikách odměrného roztoku NaOH (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a objem (OH^-) odečtený z grafů v bodě ekvivalence) lze snadno určit přesnou koncentraci kyseliny chlorovodíkové.

Odtud

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)}}{V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}$$

Příprava roztoků pro realizaci experimentu

Výpočet navážky $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ pro přípravu odměrného roztoku $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a objemu 250 ml.

$$m_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Po dosazení:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = 1\text{g}$$

(pozn: Vzhledem k nežádoucím reakcím NaOH se vzdušným CO_2 je doporučeno před stanovením standardizovat odměrný roztok.)

Výpočet $V_{(\text{HCl})}$, který je třeba odpipetovat pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml

$$V_{(\text{HCl})_{35\%}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}}{w_{(\text{HCl})_{35\%}} \cdot \rho_{(\text{HCl})_{35\%}}}$$

Po dosazení

$$V_{(\text{HCl})_{35\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 36,45}{0,35 \cdot 1,17} = 0,89 \text{ mL} \approx 0,9 \text{ mL}$$

**Interpretace
titrační
křivky**

Titrační křivka titrace silné kyseliny silnou zásadou má charakteristický tvar s výrazným bodem zlomu. Výrazným znakem je velké rozpětí hodnot pH mezi počátkem a koncem titrace. Hodnota pH se v počátku titrace může pohybovat v závislosti na koncentrovanosti silné kyseliny. Tvar titrační křivky zůstává (při stejné koncentraci odměrného roztoku) za bodem ekvivalence konstantní.

Bod ekvivalence lze detekovat nejen instrumentálně, ale i vizuálně. Strmý zlom v blízkosti bodu ekvivalence nám umožňuje, pro vizualizaci bodu ekvivalence, větší volnost ve volbě acidobazických indikátorů. Lze volit indikátory s různými funkčními oblastmi (tj. s různými pH barevného přechodu).

Je velmi prospěšné srovnat průběh stanovení i s titracemi silných kyselin při jiných koncentracích, s titracemi silných kyselin slabými zásadami, s titracemi slabých kyselin silnou zásadou, případně s titracemi vícesytných kyselin (viz následující úlohy, případně teoretický úvod).

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování slabých protolytů (kyselin a zásad) ve vodných roztocích; žáci se detailněji seznámí s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence jako jednou se základních instrumentálních technik kvantitativní odměrné analýzy, během výpočtové části se žáci naučí základním vztahům výpočtů pH slabých protolytů, tlumivých roztoků, osvojí si termíny konstanta acidity či bazicity a pochopí jejich význam pro posouzení chování slabých protolytů ve vodných roztocích;

dle použitého protolytu, případně jeho koncentrace či koncentrace odměrného roztoku, titrační křivka variuje a při interpretaci si žák osvojuje podstatná fakta o vlivu koncentrace roztoků na průběh stanovení. Žáci se seznámí s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako metody odměrné analýzy

Klíčová slova: Alkalimetrie, slabá kyselina, konstanta acidity, stupeň disociace, silná zásada, pH, bod ekvivalence, titrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Alkalimetrická titrace slabé kyseliny (CH_3COOH) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol pH-metrické stanovení kyseliny octové CH_3COOH odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH .

- Cíl**
- Pomocí přesné odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit přesnou molární koncentraci vodného roztoku kyseliny octové (CH_3COOH).
 - Z naměřených měnicích se hodnot pH v důsledku přidaného objemu odměrného roztoku silné zásady (NaOH) v průběhu stanovení sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace.
 - Povšimnout si tvaru a interpretovat rozdíly mezi titračními křivkami při stejném typu titrace, ale s jinými koncentracemi jak kyseliny octové (CH_3COOH), tak i případně s rozdílnou koncentrací odměrného roztoku hydroxidu sodného (NaOH).
 - Grafické zpracování a analýza titračních křivek (detekce bodu ekvivalence).
 - Využití první a druhé derivace při znázornění a detekci bodu ekvivalence.
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny octové (CH_3COOH) na základě objemu odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Použití acidobazických indikátorů jako způsobu pro vizuální detekci bodu ekvivalence. Funkční oblast indikátoru (oblasti barevných přechodů jednotlivých strukturních forem indikátorů jako funkce pH vodných roztoků kyselin a zásad).
 - Seznámit se s aparaturou pro provádění odměrné analýzy titrační technikou.

Teoretický (viz acidobazické rovnováhy)

úvod

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, pH-elektroda Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 1 \text{ ml}$, 10 ml , 50 ml), titrační baňka ($V = 250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$, $V = 250 \text{ ml}$), držák pH elektrody (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny chlorovodíkové $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

pozn.: Pro dosažení vyšší přesnosti stanovení je nezbytností standardizace odměrného roztoku NaOH .

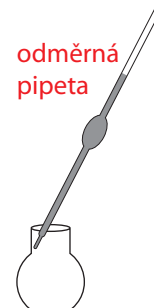
Odměrná analýza – acidobazická titrace

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

- CH₃COOH:** **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.
H226 Hořlavá kapalina a páry.
R-věty **R10** Hořlavý.
R35 Způsobuje těžké poleptání.
S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.
S23 Nevdechujte plyny/dýmy/páry/aerosoly (příslušný výraz specifikuje výrobce).
S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.
S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
- NaOH:** **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.
R-věty **R35** Způsobuje těžké poleptání.
S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.
S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.
S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.
S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).

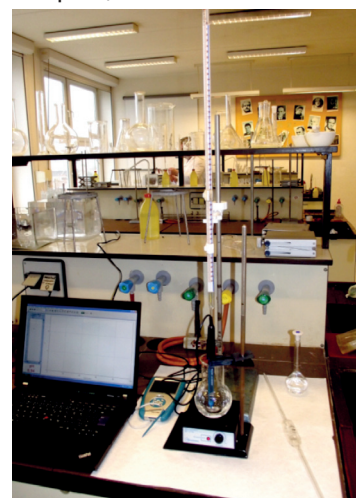


odměrná
pipeta

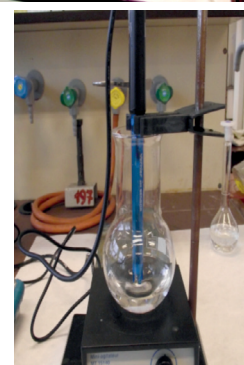


obr. 1

- Postup práce**
- Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny octové CH₃COOH_(aq) o přibližné koncentraci 0,1 mol·L⁻¹ (**obr. 1**), následně přidáme 50 ml destilované vody, aby byla měřicí část pH-elektrody celá ponořena do stanovovaného roztoku. K roztoku CH₃COOH_(aq) lze přidat 3 kapky zvoleného acidobazického indikátoru (fenolftalein, bromthymolová modř apod.) Pozn.: Pro práci s acidobazickými indikátory je lepší provést samostatný experiment v rámci jiného laboratorního cvičení, s širší škálou acidobazických indikátorů.
 - Sestavíme aparaturu pro titraci (**obr. 2 a 3**).
 - Přes filtrační nálevku naplníme byretu odměrným roztokem NaOH_(aq) c = 0,1 mol·L⁻¹. Před vlastním plněním je třeba byretu pečlivě propláchnout destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchnout malým množstvím připraveného odměrného roztoku (cíl – minimalizace chyby stanovení způsobené pozměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety).
 - Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku, nastavíme na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku.
 - Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny octové vložíme magnetické míchadlo.
 - Do držáku na elektrodu upneme pH elektrodu (není podmínkou), elektroda může být umístěna i volně, potom dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části pH-elektrody.
 - pH metrickou elektrodu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci roztoků pufrů o definovaném pH (při dvoubodové kalibraci používáme roztoky o pH = 4 a o pH = 7. (místo pufru o pH = 4 lze použít i roztok o pH = 10).



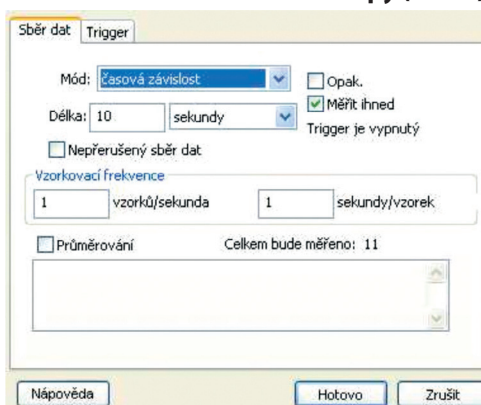
obr. 2



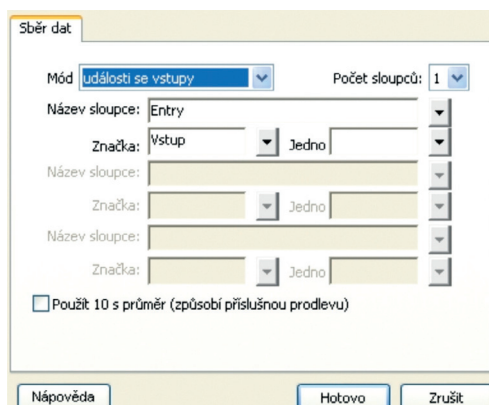
obr. 3

Odměrná analýza – acidobazická titrace

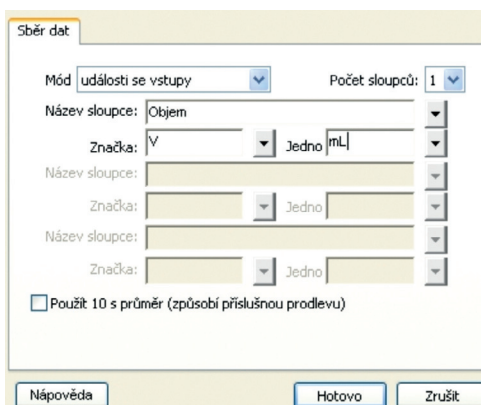
- 8 Nyní je nezbytné nastavit režim měření v programu LoggerPro pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**, po které se nám objeví dialogové okno pro nastavení (obr. 4). Zde nastavíme variantu **Události se vstupy** (obr. 5). Následně doplníme informace o názvu sloupce, značce a jednotce manuálně zadávané veličiny (obr. 6). Potvrzením **Hotovo** máme základní nastavení režimu měření a můžeme přistoupit k vlastní realizaci měření. Lze překontrolovat nastavení grafu, hlavně měřítko os nebo formát zobrazovaných bodů apod. Není to však nezbytné, poněvadž s tímto nastavením lze pracovat i po sběru dat, ve fázi zpracování naměřených hodnot. (viz kapitola zpracování dat)



obr. 4



obr. 5



obr. 6

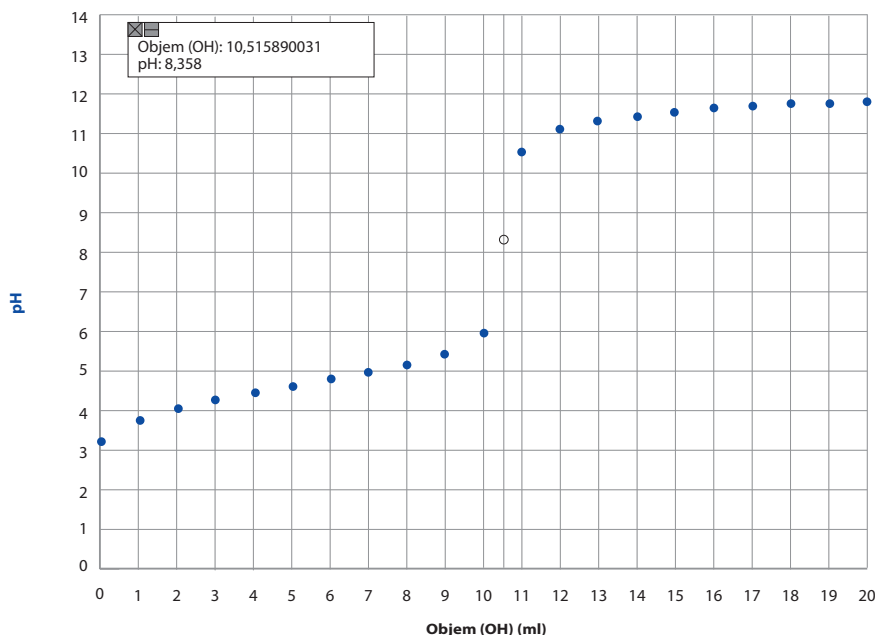
- 9 S takto připravenou aparaturou můžeme začít vlastní titraci. pH-elektrodu ponoříme do analyzovaného roztoku. Otáčky magnetické míchačky nastavíme tak, aby se analyzovaný vzorek nerozstříkaval po stěnách titrační baňky (**nežádoucí zkreslení výsledků měření**). Vlastní měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru). Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku **Zachovat** využívaný k manuálnímu zadávání objemu přidaného odměrného roztoku. Během titrace volíme objem odměrného roztoku dle potřeby tak, abychom získali dostatečné množství hodnot pro vykreslení titrační křivky. Jako ideální se jeví objemy v intervalu 1 – 2 ml (závisí na koncentrovanosti roztoků). Po každém přidávku je nezbytné počkat, až se na měřícím přístroji nová hodnota změněného pH ustálí. Následně za pomoci tlačítka **Zachovat** potvrdíme naměřenou hodnotu a manuálně zadáme objem a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak, abychom získali dostatek hodnot, a to jak před bodem ekvivalence, tak i za ním, aby výsledná titrační křivka byla úplná, s dobře patrnými body zlomu v celém svém průběhu.
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot ukončíme sběr dat tlačítkem **Ukončit**.

Zpracování dat

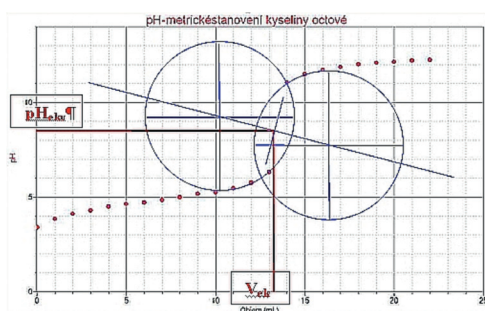
- 1 Na následujícím obrázku je zobrazen graf zobrazující průběh titrace. Z takto naměřených hodnot již lze odečíst $V_{(\text{OH})^-}$ v bodě ekvivalence. Nejprve klikneme na tlačítko **Odečtet hodnot** na základní liště a v rozbalovacím seznamu **Analýza** zatrhneme nabídku **Interpolace**, která nám zajistí dopočítávání hodnot i mimo hodnot naměřených datalogerem.



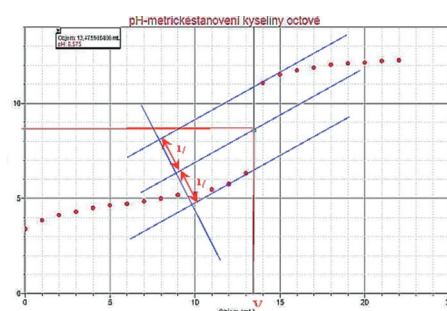
Odměrná analýza – acidobazická titrace



- 2 Pro vlastní identifikaci bodu ekvivalence potom můžeme volit jednu z následujících technik:

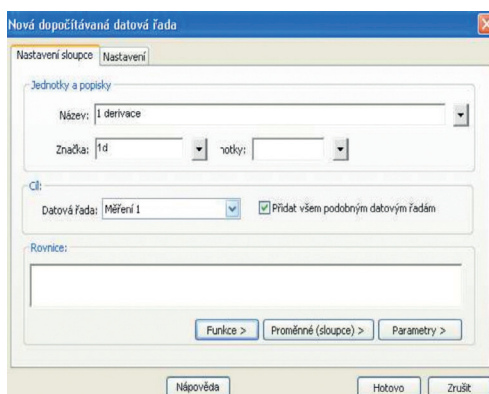


Identifikace bodu ekvivalence
metodou oskulačních kružnic

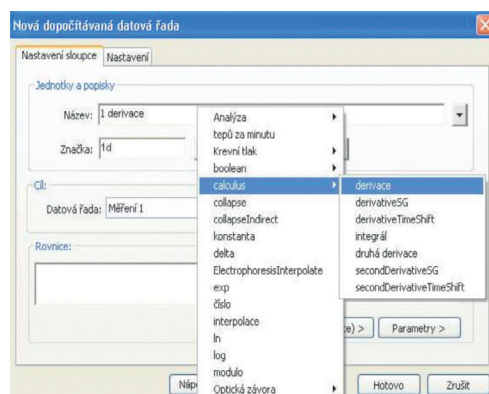


Identifikace bodu ekvivalence
metodou tečen

- 3 V programu LoggerPro je možno identifikovat bod ekvivalence metodou první nebo druhé derivace pH v závislosti na změně $V_{(OH)^-}$. Realizace je nutná následujícím postupem: nejprve v nabídce **Data** navolíme možnost **Nový dopočítávaný sloupec**. Objeví se dialogové okno pro nový dopočítávaný sloupec (**obr. 7**). Vyplníme okno **Název**, **Značka** a na závěr vybereme z nabídky **funkci**, kde volíme v seznamu **calculus** (matematické funkce) (**obr. 8**) a v nich **derivate** (**obr. 9**). V tabulce se nám objeví nový sloupec s hodnotami první derivace. Současně lze vykreslit graf zobrazující průběh funkce. Bod ekvivalence se nachází v maximu křivky. Stejným způsobem lze provést i druhou derivaci pH v závislosti na změně $V_{(OH)^-}$.



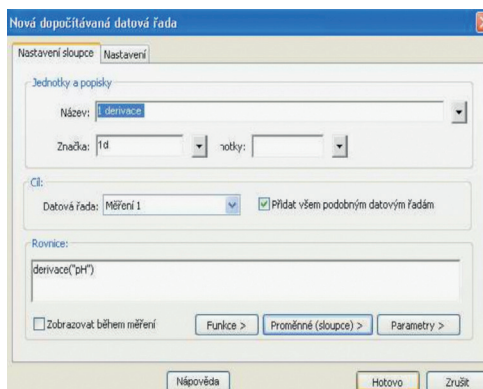
obr. 7



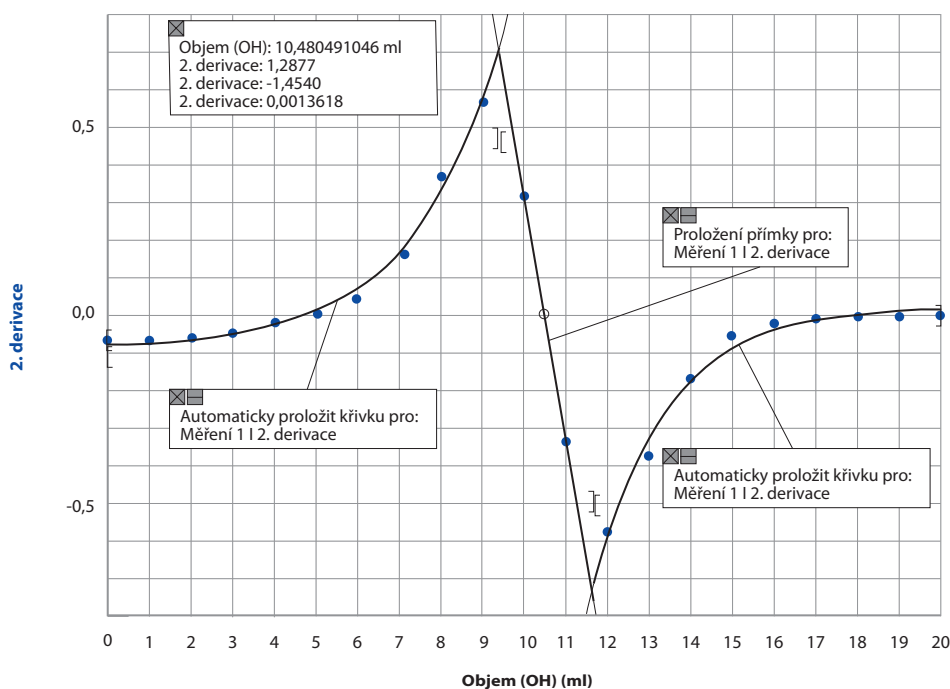
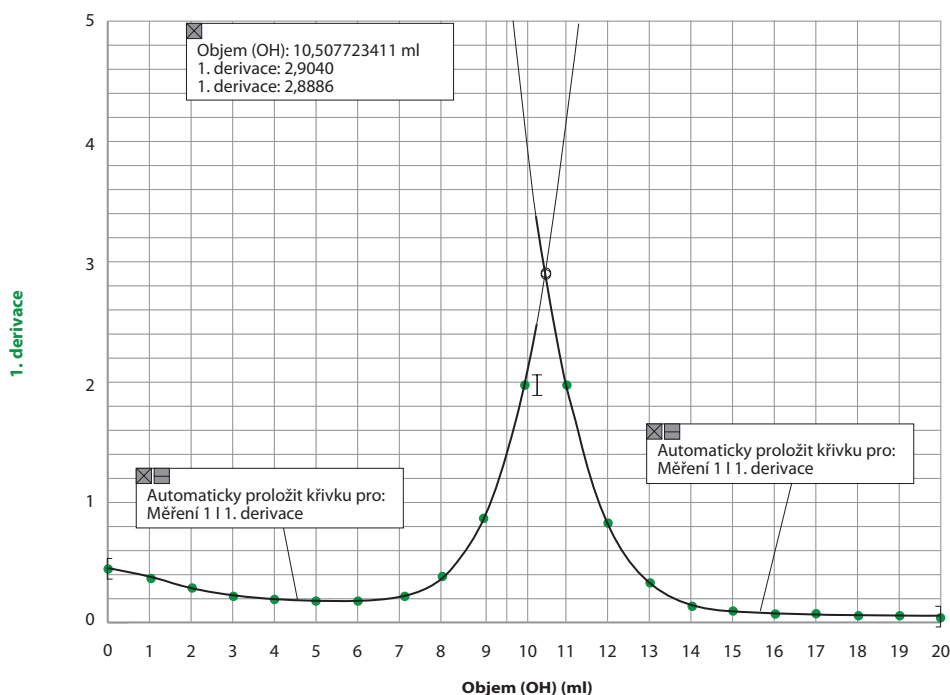
obr. 8

- 4 Na následujících obrázcích lze vidět výsledné grafy derivací $\frac{dpH}{dV_{(OH^-)}}$ s vyznačenými body ekvivalence pro graf první i druhé derivace pH.

Pokud se podíváme na grafy 1. i 2. derivace pH, je vidět proložení částí grafu křivkou u 1. d a přímkou u 2. d. Touto technikou dostáváme informaci o objemu odměrného roztoku NaOH v bodě ekvivalence.



obr. 9



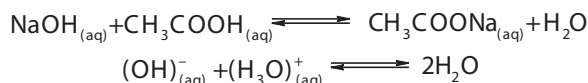
Odměrná analýza – acidobazická titrace

Výsledky objemů NaOH v bodě ekvivalence:

$V_1(\text{OH})^-_{\text{ekv.}} = 10,52 \text{ ml}$, $V_2(\text{OH})^-_{\text{ekv.}} = 10,51 \text{ ml}$, $V_3(\text{OH})^-_{\text{ekv.}} = 10,48 \text{ ml}$ pH bodu ekvivalence bylo odečteno jako **8,39**. $\text{pH}_{\text{ekv.}}$ v bazické oblasti je pro titraci slabé kyseliny silnou zásadou charakteristická, protože se tvoří hydrolyzovatelná sůl – octan sodný (CH_3COONa), z které octanový anion podléhá hydrolyze a do roztoku se při ní generují $(\text{OH})^-$ ionty, které posouvají hodnotu pH do bazické oblasti.

Výpočty 1. Přesná koncentrace $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

Z chemické rovnice je zřejmé, že chemická reakce probíhá při jednotkové stechiometrii.



Znamená to, že v bodě ekvivalence se rovnají látková množství $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ – titrovaný roztok a $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ – odměrný roztok. Platí tedy následující relace:

$$\begin{aligned} n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} &= n_{(\text{OH}^-)} \\ n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} &= c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)} \end{aligned}$$

při charakteristikách odměrného roztoku NaOH (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objem $V_{(\text{OH}^-)}$ odečtený z grafů v bodě ekvivalence $V_{(\text{OH}^-)_{\text{ekv.}}} = 10,51 \text{ ml}$) lze snadno určit látkové množství $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ oxoniového kationtu.

V bodě ekvivalence pT musí platit relace: $n_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$. Lze tedy spočítat počáteční koncentraci $c(\text{CH}_3\text{COOH})$

$$\begin{aligned} n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} &= 0,1 \cdot 10,51 \cdot 10^{-3} = 1,051 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} &= \frac{n_{(\text{CH}_3\text{COOH})}}{V_{(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \frac{1,051 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,1051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

2. Příprava roztoků pro realizaci experimentu

a) Výpočet navážky $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ pro přípravu odměrného roztoku $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 250 ml

$$m_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Po dosazení:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = \textbf{1g}$$

(pozn: Vzhledem k nežádoucím reakcím NaOH se vzdušným CO_2 je doporučeno před stanovením standardizovat odměrný roztok.)

b) Výpočet $V(\text{CH}_3\text{COOH})$, který je třeba odpipetovat ze zásobní lahve pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml .

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{w_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} \cdot r_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}}}$$

Po dosazení:

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 60,05}{0,99 \cdot 1,07} = 0,57 \text{ mL} \approx \textbf{0,6 mL}$$

Interpretace titrační křivky Titrační křivka titrace slabé kyseliny silnou zásadou má charakteristický tvar s mnohem „mělčím“ bodem zlomu, než je charakteristické pro titrace silných kyselin stejnou bází. Typickým znakem je posun pH bodu ekvivalence do bazické oblasti, který je vyvolán hydrolyzou anionu pocházejícího ze slabé kyseliny. Rozpětí hodnot pH pro dosažení bodu ekvivalence je mnohem užší než u titrací silných kyselin silnými zásadami. Zajímavý a charakteristický je počátek titrace, kdy s prvními přídávky odměrného roztoku silné zásady se prvotně celkem výrazně mění i aktuální hodnota pH, která však vzápětí začne setrvávat téměř na stejné hodnotě. V tomto úseku titrační křivky, či v tomto stádiu titrace, se v titrované soustavě nachází soustava tvořená jak slabou kyselinou, tak i její konjugovanou zásadou. Takové soustavy označujeme za ústojné roztoky (syn. tlumivé roztoky či pufry). Významným bodem na titrační křivce je okamžik, kdy je slabá kyselina vytitrována právě z 50 %. Hodnota pH tohoto okamžiku se shoduje s pK_{HA} (konstantou acidity) titrované slabé kyseliny.

Je velmi prospěšné srovnat průběh titrační křivky s průběhy titrací stejné slabé kyseliny při jiných koncentracích, případně s titracemi jiných slabých kyselin.

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování vícesytných protolytů ve vodných roztocích; žák se detailněji seznámí s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence jako jednou se základních instrumentálních analytických technik;
během výpočtové části se žáci naučí základním vztahům výpočtů pH vícesytných protolytů, osvojí si termíny vícečetných rovnováh, dílčích konstant acidit a bazicit, ústojné roztoky apod., seznámí se s tvarem titrační křivky pro vícesytné protolyty, seznámí se s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako základní metody kvantitativní odměrné analýzy

Klíčová slova: Alkalimetrie, vícesytná kyselina, konstanta acidity, silná zásada, pH, bod ekvivalence, titrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Alkalimetrická titrace vícesytné kyseliny (H_3PO_4) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol pH-metrické stanovení kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH .

- Cíl**
- Pomocí přesné odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit přesnou molární koncentraci vodného roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 .
 - Z naměřených hodnot pH, měnících se v důsledku přidaného objemu odměrného roztoku silné zásady (NaOH) v průběhu stanovení, sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace.
 - Povšimnout si tvaru a interpretovat titrační křivku.
 - Grafické zpracování a analýza titrační křivky (detekce bodů ekvivalence).
 - Využití první a druhé derivace pH podle objemu $V_{(\text{OH})^-}$ při znázornění a detekci bodů ekvivalence.
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 na základě objemu odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Použití směsných acidobazických indikátorů jako způsobu pro vizuální detekci bodů ekvivalence při titraci vícesytných protolytů. Funkční oblasti indikátorů (oblasti barevných přechodů jednotlivých strukturních forem indikátorů jako funkce změny pH vodných roztoků kyselin a zásad).
 - Seznámit se s aparaturou pro provádění odměrné analýzy titrační technikou.

Teoretický (viz: acidobazické rovnováhy)

úvod

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, pH-elektroda Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 1 \text{ ml}, 10 \text{ ml}, 50 \text{ ml}$), titrační baňka ($V = 250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}, V = 250 \text{ ml}$), držák pH elektrody (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny trihydrogenfosforečné $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

pozn.: Pro dosažení vyšší přesnosti stanovení je nezbytností standardizace odměrného roztoku NaOH .

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

H_3PO_4 : **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R34** Způsobuje poleptání.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).



NaOH : **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R35** Způsobuje těžké poleptání.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).

Postup
práce

1 Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné ($\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$) o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, následně přidáme 50 ml destilované vody. (měřicí část pH-elektrody musí být zcela ponořena do stanoveného roztoku)! K roztoku H_3PO_4 lze přidat 3 kapky zvoleného směsného acidobazického indikátoru.

2 Sestavte aparaturu pro titraci (**obr. 1 a 2**).

3 Přes nálevku naplňte byretu odměrným roztokem $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Před vlastním plněním je třeba byretu pečlivě propláchnout destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchnout malým množstvím připraveného odměrného roztoku (cíl – minimalizace chyby stanovení způsobené pozměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety).

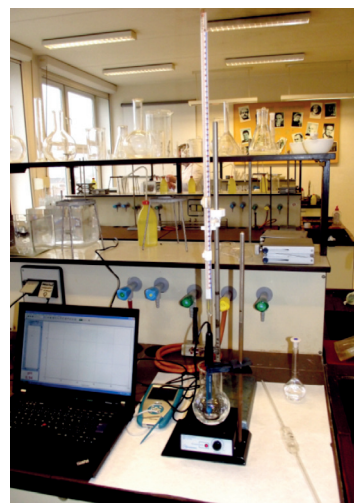
4 Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku, nastavit na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku (**obr. 3**).

5 Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny chlorovodíkové vložíme magnetické míchadlo.

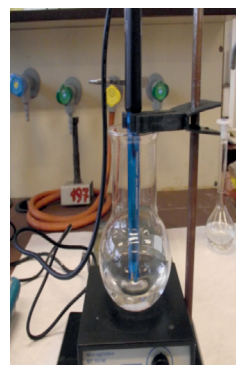
6 Do držáku na elektrodu (není podmínkou) upneme pH senzor, elektroda může být umístěna i volně, poté dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části pH – elektrody.

7 pH metrickou elektrodu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci roztoků o definovaném pH (při dvoubodové kalibraci používáme roztoky o $\text{pH} = 4$ a o $\text{pH} = 7$. (místo ústojného roztoku o $\text{pH} = 4$ lze použít i roztok o $\text{pH} = 10$).

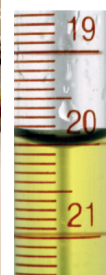
8 Nyní je nezbytné nastavit režim měření v programu LoggerPro pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**, po které se objeví dialogové okno pro nastavení (**obr. 4**). Zde nastavíme variantu **Události se vstupy** (**obr. 5**). Následně doplníme informace o názvu sloupce, značce a jednotce manuálně zadávané veličiny (**obr. 6**). Potvrzením **Hotovo** máme základní nastavení režimu měření a můžeme přistoupit k vlastní realizaci měření. Lze překontrolovat nastavení grafu, hlavně měřítko os nebo formát zobrazovaných bodů apod. Není to však nezbytné, poněvadž s tímto nastavením lze pracovat i po sběru dat, ve fázi zpracování naměřených hodnot. (**viz kapitola zpracování dat**)



obr. 1



obr. 2



obr. 3

obr. 4

obr. 5

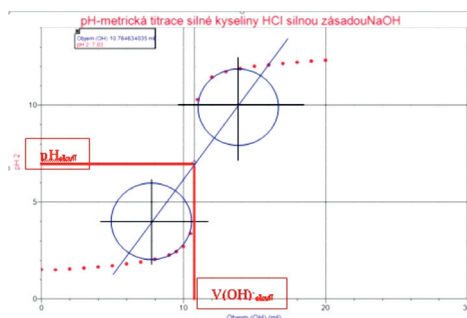
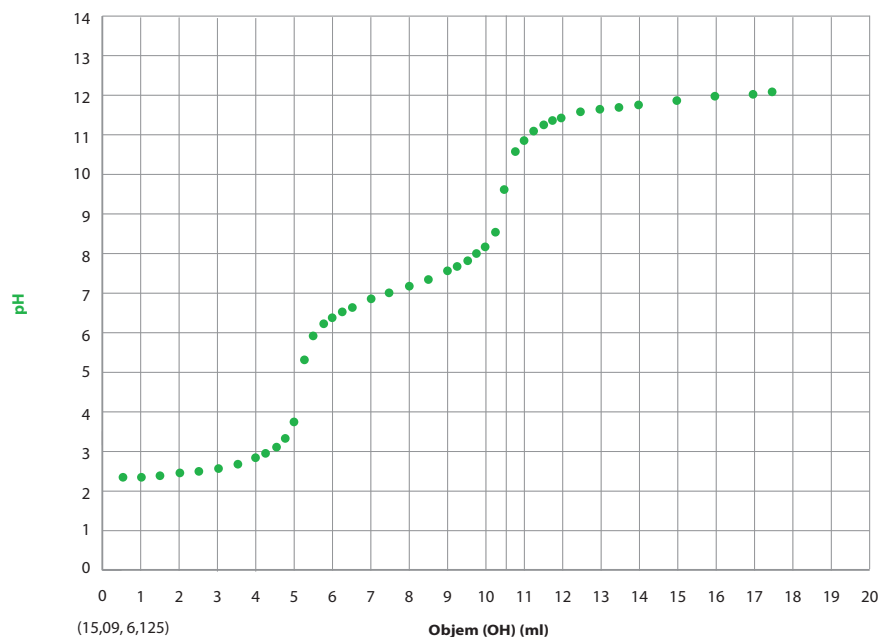
- 9 S takto připravenou aparaturou a nastaveným režimem měření můžeme začít vlastní titraci. pH-elektrodu ponoříme do analyzovaného roztoku. Otáčky magnetické míchačky nastavíme v rozumné míře tak, aby se analyzovaný vzorek nerozstříkával po stěnách titrační baňky. Měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru v horní části). Současně se zahájením sběru dat se nám vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a následnému manuálnímu zadání objemu přidávaného

obr. 6

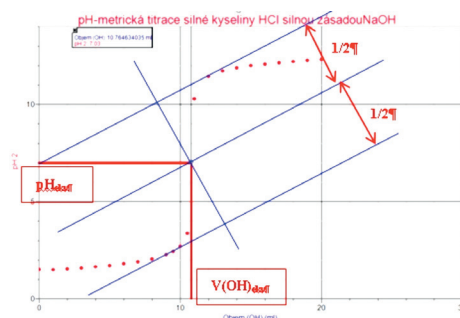
- odměrného roztoku. Během titrace volíme objem odměrného roztoku dle potřeby tak, abychom získali dostatečné množství hodnot pro vykreslení titrační křivky. Jako ideální se jeví objemy v intervalu 1–2 ml (používané objemy závisí na koncentrovanosti roztoků). Po každém přidavku je nezbytné počkat, až se na měřícím přístroji nová hodnota změněného pH ustálí. Následně za pomoci tlačítka **Zachování hodnot** zadáme přidávaný objem odměrného roztoku a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak, abychom získali dostatek hodnot, a to jak před bodem ekvivalence, tak i za ním, aby výsledná titrační křivka byla úplná, s dobře patrnými body zlomu v celém svém průběhu.
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot uzavřeme sběr dat tlačítkem **Ukončit**, a tím je experimentální část hotova. Následuje analytická část, v které je třeba zpracovat naměřená data.

Zpracování dat Na následujícím obrázku je zobrazen výsledek sběru dat. Z takto naměřených hodnot lze zjistit $V_{(\text{OH})^-}$ v bodě ekvivalence. Nejprve klikneme na tlačítko **Odečet hodnot** na základní liště a v rozbalovacím seznamu **Analýza** zatrhneme nabídku **Interpolace**, která nám zajistí dopočítávání hodnot i mimo hodnot naměřených.

Odměrná analýza – acidobazická titrace



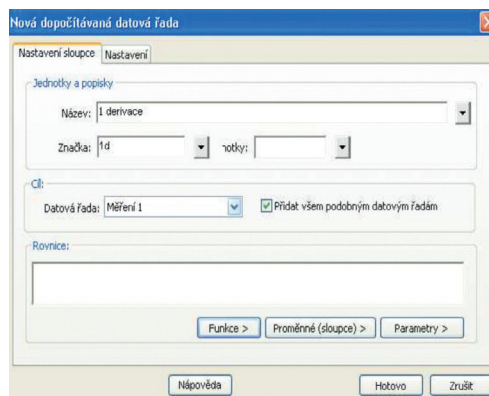
Identifikace bodu ekvivalence
metodou oskulačních kružnic



Identifikace bodu ekvivalence
metodou tečen

Pro vlastní identifikaci bodu ekvivalence potom můžeme volit jednu z výše uvedených technik, metodu tečen, případně metodu oskulačních kružnic.

V programu LoggerPro je možno identifikovat bod ekvivalence metodou 1. derivate, případně metodou 2. derivate. Realizace je nutná následujícím postupem: nejprve v nabídce **Data** navolíme možnost **Nový dopočítávaný sloupec**. Objeví se dialogové okno pro nový dopočítávaný sloupec (obr. 7). Vyplníme okno **Název, Značka**



Nová dopočítávaná datová řada

Nastavení sloupce

Nastavení

Jednotky a popisky

Název: 1. derivace

Značka: 1d

Učty:

Ct:

Datová řada: Měření 1

☒ Přidat všem podobným datovým řadám

Rovnice:

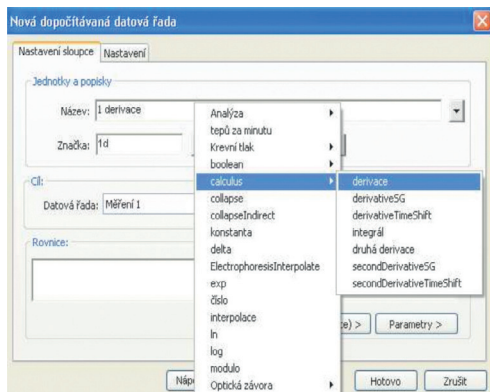
Funke > Proměnné (sloupce) > Parametry >

Nápoředa

Hotovo

Zrušit

obr. 7



Nová dopočítávaná datová řada

Nastavení sloupce

Nastavení

Jednotky a popisky

Název: 1. derivace

Značka: 1d

Učty:

Ct:

Datová řada: Měření 1

☒ Přidat všem podobným datovým řadám

Rovnice:

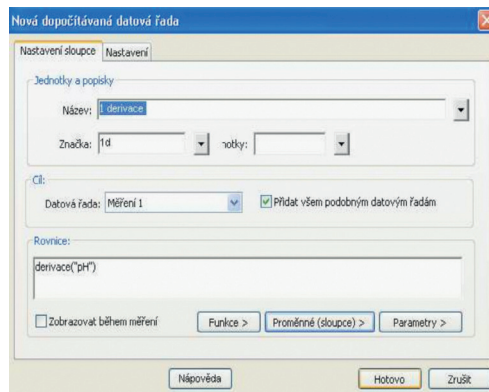
Funke > Proměnné (sloupce) > Parametry >

Nápoředa

Hotovo

Zrušit

obr. 8



Nová dopočítávaná datová řada

Nastavení sloupce

Nastavení

Jednotky a popisky

Název: 1. derivace

Značka: 1d

Učty:

Ct:

Datová řada: Měření 1

☒ Přidat všem podobným datovým řadám

Rovnice:

Funke > Proměnné (sloupce) > Parametry >

Nápoředa

Hotovo

Zrušit

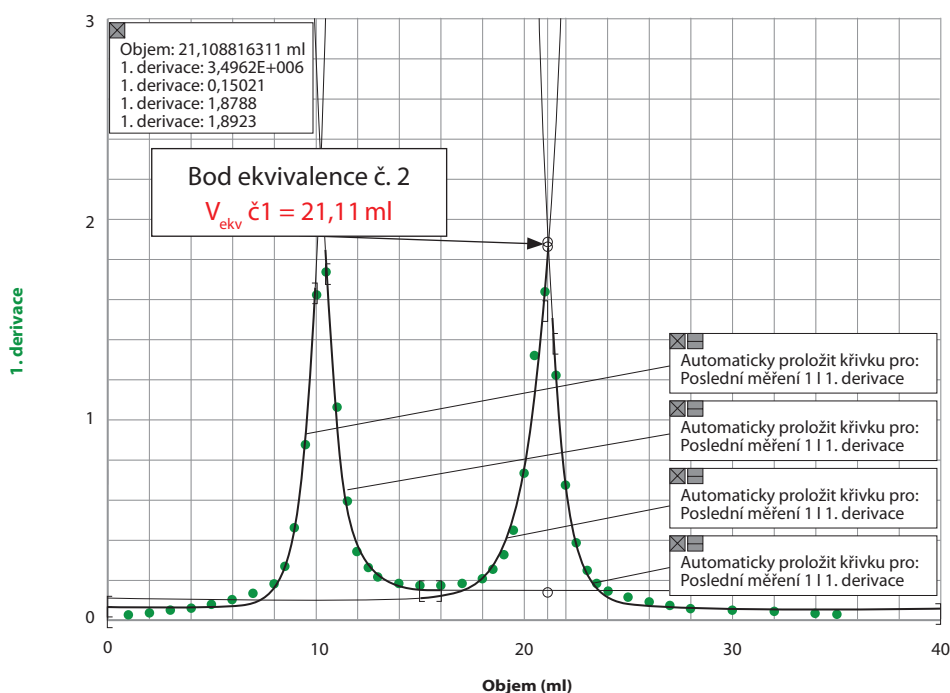
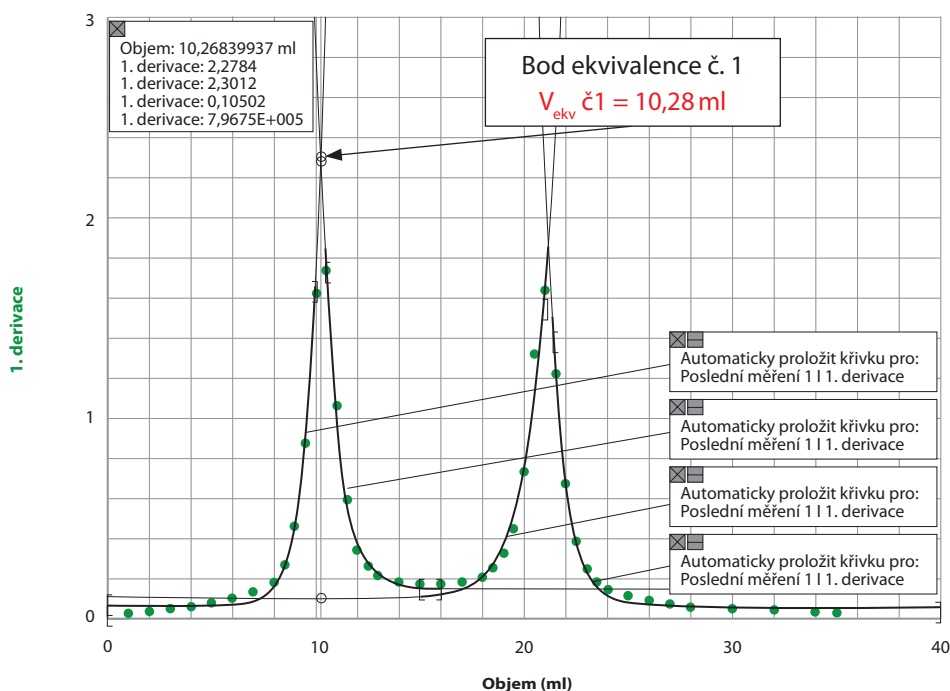
obr. 9

Odměrná analýza – acidobazická titrace

a na závěr navolíme **Funkci**, kde volíme v nabídce **calculus** (matematické funkce) a v nich **derivate**, případně **druhá derivate** (obr. 8). Následně v nabídce proměnné zvolíme **pH**. V tabulce se objeví nové sloupce s hodnotami 1. či 2. derivate.

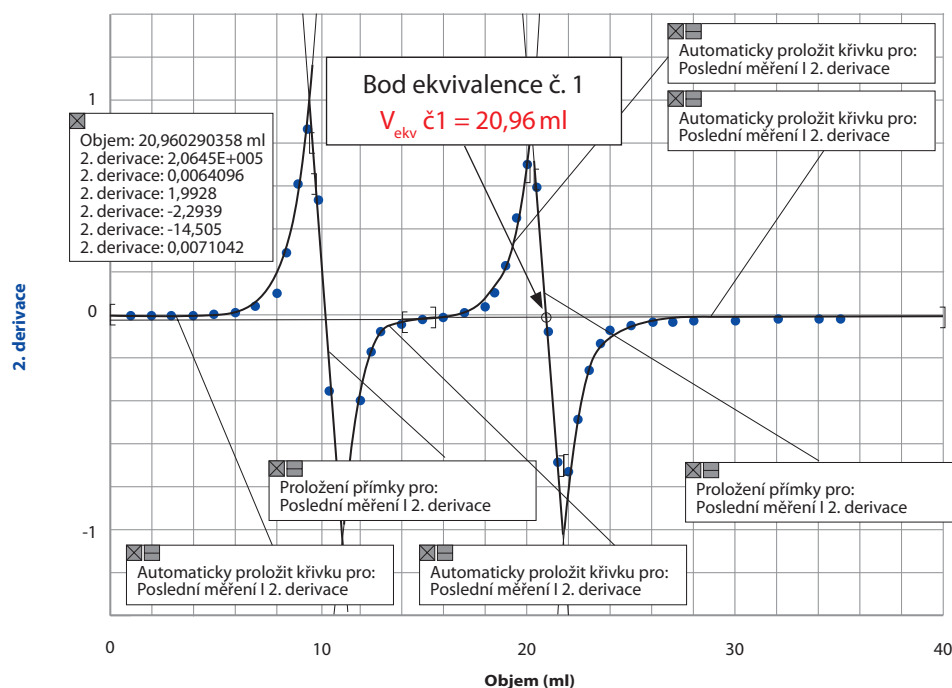
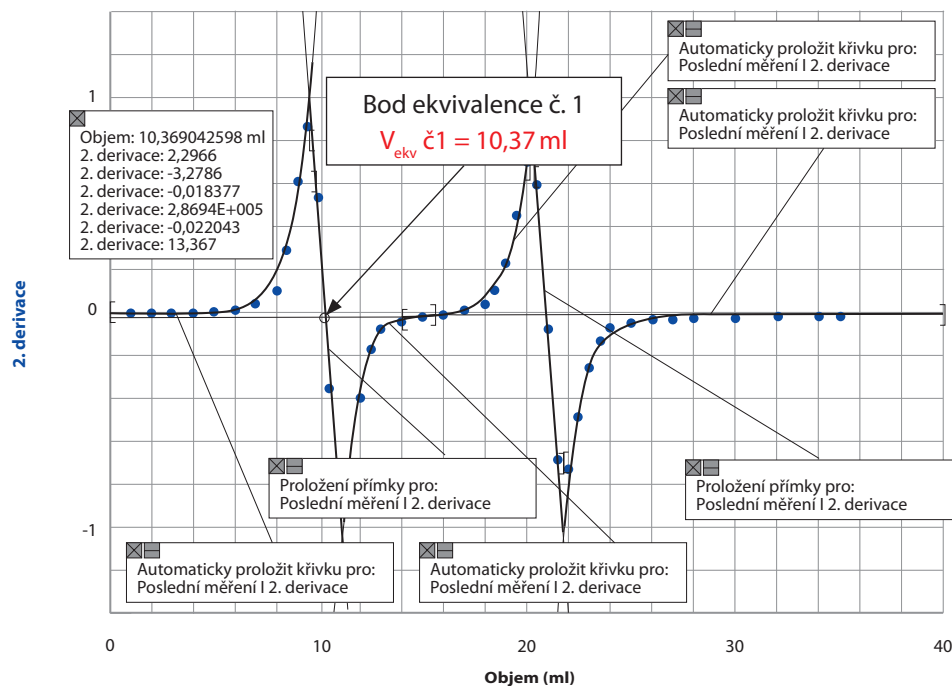
Nyní lze vykreslit grafy zobrazující průběh funkcí první či druhé derivate a v nich identifikovat body ekvivalence.

Na následujících obrázcích lze vidět výsledné grafy derivací $\frac{dpH}{dV_{(OH^-)}}$ s vyznačenými body ekvivalence pro graf první i druhé derivate pH podle objemu $V_{(OH)^-}$.

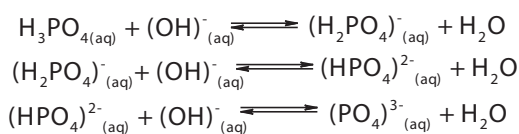




Odměrná analýza – acidobazická titrace


 Výpočty 1. Přesná koncentrace $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$

Z níže uvedených chemických rovnic je zřejmé, elektrolytická disociace kyseliny trihydrogenfosforečné probíhá ve třech stupních, a lze pro tento děj zapsat tři dílčí disociační rovnováhy.



Trojsytnost kyseliny se promítá do jednotlivých dílčích chemických rovnováh, kdy každá z nich je charakterizována příslušnou rovnovážnou konstantou.

$$K_I = \frac{[(H_2PO_4)^-]}{[(H_3PO_4)] \cdot [(OH)^-]}$$

$$K_{II} = \frac{[(HPO_4)^{2-}]}{[(H_2PO_4)^-] \cdot [(OH)^-]}$$

$$K_{III} = \frac{[(PO_4)^{3-}]}{[(HPO_4)^{2-}] \cdot [(OH)^-]}$$

Stechiometrie každé dílčí rovnováhy je jednotková. Znamená to, že v prvním pozorovatelném bodu ekvivalence se rovná látkové množství H_3PO_4 s látkovým množstvím odměrného roztoku $NaOH_{(aq)}$. V druhém, či třetím bodu ekvivalence, tedy při titraci $(H_2PO_4)^-$ respektive $(HPO_4)^{2-}$ odpovídají poměry n_{NaOH} a $n_{H_3PO_4}$ poměru stechiometrických koeficientů. Pro první bod ekvivalence platí tedy následující relace

$$n_{(H_3O^+)} = n_{(OH^-)}$$

$$c_{(OH^-)} \cdot V_{(OH^-)} = c_{(H_3O^+)} \cdot V_{(H_3O^+)}$$

Při znalosti $V(H_3PO_4)$, který byl titrován, a při známých charakteristikách odměrného roztoku $NaOH$ (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ a objem $V_{(OH^-)}$ odečtený z grafů v bodě ekvivalence) lze snadno určit přesnou koncentraci kyseliny trihydrogenfosforečné.

Dosazením jednotlivých objemů odměrného roztoku v 1. či 2. bodu ekvivalence lze určit koncentraci oxoniového kationtu v bodu ekvivalence.

$$c_{(H_3O^+)} = \frac{c_{(OH^-)} \cdot V_{(OH^-)}}{V_{(H_3O^+)}}$$

Získaná data z grafu 1. derivace $\frac{dpH}{dV_{(OH^-)}}$: $V_{ekv1.} = 10,28 \text{ ml}$, $V_{ekv2.} = 21,11 \text{ ml}$

Získaná data z grafu 2. derivace $\frac{d^2 pH}{dV_{(OH^-)}^2}$: $V_{ekv1.} = 10,37 \text{ ml}$, $V_{ekv2.} = 20,97 \text{ ml}$

Pro vlastní výpočet molární koncentrace H_3PO_4 použijeme střední hodnoty objemu spotřeby odměrného roztoku $NaOH$, a to v prvním i druhém bodu ekvivalence. $\bar{V}_{1.ekv} = 10,325 \text{ ml}$, $\bar{V}_{2.ekv} = 21,04 \text{ ml}$.

$$c_{(H_3PO_4)} = \frac{10,325 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c_{(H_3PO_4)} = \frac{21,04 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{2 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 1,052 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

2. Příprava roztoků pro realizaci experimentu

– Výpočet navážky $NaOH_{(s)}$ pro přípravu odměrného roztoku $NaOH_{(aq)}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ a objemu 250 ml .

$$m_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{NaOH}$$



Odměrná analýza – acidobazická titrace

Po dosazení:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = 1 \text{ g}$$

(pozn: Vzhledem k nežádoucím reakcím NaOH se vzdušným CO_2 je doporučeno před stanovením standardizovat odměrný roztok.)

– Výpočet $V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}$, který je třeba odpipetovat pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml.

$$V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}} = \frac{c_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot M_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}}{w_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}} \cdot \rho_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}}}$$

Po dosazení

$$V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 97,996}{0,85 \cdot 1,825} = 0,632 \text{ mL} \approx 0,65 \text{ mL}$$

Interpretace titrační křivky Titrační křivka titrace vícesytné kyseliny (H_3PO_4) silnou zásadou má charakteristický tvar. Výrazné jsou dva výrazné body zlomu odpovídající 1. a 2. bodu ekvivalence. Typickým znakem je absence posledního bodu ekvivalence, který se běžnými titračními technikami docílí jen velice obtížně. Lze velmi pěkně odečíst hodnoty pH 1. i 2. bodu ekvivalence. Lze ověřit příslušné vztahy pro přibližnou hodnotu pH bodu ekvivalence vícesytných kyselin při acidobazických titracích.

pT_1 : pH v 1. bodě ekvivalence lze spočítat za pomoci pK_{HAI} a pK_{HAII} .

$$pT_1 = \frac{1}{2}(pK_{\text{HAI}} + pK_{\text{HAII}}) = \frac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,665$$

pT_2 : pH v 2. bodě ekvivalence lze spočítat za pomoci pK_{HAII} a pK_{HAIII} .

$$pT_2 = \frac{1}{2}(pK_{\text{HAII}} + pK_{\text{HAIII}}) = \frac{1}{2}(7,21 + 12,32) = 9,765$$

Srovnáním s námi získanou titrační křivkou a hodnotami pH v 1. a 2. bodě ekvivalence vidíme, že teoretické hodnoty přesně korespondují s body zlomu v titrační křivce, kterou jsme získali při sběru dat.

Jednotlivé body ekvivalence nám umožňují jejich vizualizaci použitím acidobazických indikátorů s funkčními oblastmi při pH přibližně jako pT_1 či pT_2 . Můžeme samostatně vizualizovat každý bod ekvivalence odpovídajícím acidobazickým indikátorem, nebo lze pracovat i s připraveným směsným indikátorem, při jehož použití lze vedle sebe identifikovat oba body ekvivalence.

V neposlední řadě je velmi prospěšné srovnat průběh námi provedené titrace s titracemi jiných vícesytných kyselin a povšimnout si rozdílů a shod, následně podat vysvětlení rozdílů v průběhu křivek. Zajímavé bude srovnání s titracemi $(\text{COOH})_2$ kyseliny šťavelové, a pro zajímavost, H_2SO_4 kyseliny sírové.

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit problematiku vodivosti vodných roztoků silných protolytů, seznámí se s konduktometrií jako instrumentální technikou, kterou lze použít k měření vodivosti přímo nebo k detekci bodu ekvivalence v odměrné analýze; žáci jsou obeznámeni se základními principy výpočtů vodivosti (konduktance) či měrné vodivosti (konduktivity); dle použitého elektrolytu titrační křivka variuje a při interpretaci si žák osvojuje podstatná fakta o chování silných protolytů (kyselin a zásad) a jejich vlastnostech; žák se seznámí s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako jedné ze základních metod kvantitativní odměrné analýzy

Klíčová slova: konduktometrie, silná kyselina, silná zásada, konduktance, konduktivita, molární iontová vodivost, bod ekvivalence, titrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

15–20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Alkalimetrická titrace silné kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH) s konduktometrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol Konduktometrické stanovení kyseliny chlorovodíkové HCl odměrným roztokem silné zásady hydroxidu sodného NaOH.

- Cíl**
- Pomocí odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit molární koncentraci vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl).
 - Z naměřených měnicích se hodnot změny konduktance (vodivosti) či konduktivity (měrné vodivosti), v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku silné zásady (NaOH) během stanovení, sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace $G(\sigma) = f(V_{(\text{OH})^-})$.
 - Povšimnout si tvaru a interpretovat rozdíly mezi tvary titračních křivek při stejném typu titrace, ale s jinými koncentracemi jak kyseliny chlorovodíkové (HCl), tak i případně s rozdílnou koncentrací odměrného roztoku hydroxidu sodného (NaOH).
 - Grafické zpracování a analýza titračních křivek (detekce bodu ekvivalence).
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny chlorovodíkové na základě objemu odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Interpretovat průběh titrační křivky před a za bodem ekvivalence.
 - Přiblížit žákům základní vztahy pro výpočty vodivosti vodných roztoků.
 - Ukázat žákům aparaturu pro provádění odměrné analýzy titrační technikou.

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, konduktometrická cela Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 1 \text{ ml}$, 10 ml , 50 ml), titrační baňka ($V = 250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$, $V = 250 \text{ ml}$), držák konduktometrické cely (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny chlorovodíkové $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

pozn.: Pro dosažení vyšší přesnosti stanovení je nezbytností standardizace odměrného roztoku NaOH.

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

HCl: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

R-věty **R34** Způsobuje poleptání.

R37 Dráždí dýchací orgány.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.



Odměrná analýza – acidobazická titrace

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).

NaOH: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R35** Způsobuje těžké poleptání.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.



Teoretický úvod Použitá instrumentální technika detekce bodu ekvivalence je využitelná tam, kde sledované látky ovlivňují vodivost roztoku. Základní podmínkou, a to vzhledem ke skutečnosti, že na vodivosti v roztocích či taveninách se podílejí ionty, je disociovatelnost studovaných sloučenin. Elektrická vodivost je ovlivněna koncentrací přítomných iontů v roztoku nebo tavenině, velikostí jejich elektrického náboje a pohyblivostí iontů, což je výrazně individuální vlastnost každého iontu.

Vzhledem ke vzniku polarizačního napětí na elektrodách, na které je vkládáno vnější napětí, užívá se při konduktometrii střídavého napětí.

Podle pracovní frekvence rozlišujeme dvě kategorie:

nízkofrekvenční konduktometrie: používaná pracovní frekvence se pohybuje v intervalu 50–10⁴ Hz.

vysokofrekvenční konduktometrie: používaná pracovní frekvence se pohybuje v řádech 10⁶ Hz.

Konduktometrii lze využít k přímému proměření vodivosti roztoků elektrolytů; z naměřených hodnot lze vypočítat koncentraci roztoku elektrolytu buď přímo, nebo lze ze škály roztoků různých koncentrací téže látky sestavit kalibrační křivku a z grafu závislosti

$G(\sigma) = f(c_{(A)})$ následně odečíst molární koncentraci roztoku látky A o neznámé koncentraci. Velmi dobře lze konduktometrii využít i k indikaci bodu ekvivalence v odměrné analýze – při konduktometrických titracích.

Konduktance (vodivost) G je převrácenou hodnotou elektrického odporu

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{l} \cdot \sigma$$

G = konduktance (vodivost)

R = elektrický odpor

S = plocha elektrod

l = vzdálenost mezi elektrodami

σ = konduktivita (měrná vodivost)

Je vidět, že vodivost roztoků závisí přímo úměrně na ploše elektrod a nepřímo úměrně na jejich vzdálenosti. Ve vztahu se setkáváme i s důležitým členem měrné vodivosti (konduktivita), která přímo určuje míru vodivosti roztoku.

Při konduktometrickém měření povětšinou pracujeme s konduktometrickými celami (nádobkami), kde jsou S a l konstantní a jejich poměr označujeme jako odporová konstanta celý k .

$$k = \frac{l}{S} [\text{cm}^{-1}]$$

Platí, že u roztoků čistých látek (při měření konduktometrickou celou o $k = 1 \text{ cm}^{-1}$) je jejich vodivost úměrná měrné vodivosti σ . Měrná vodivost je definována následujícím způsobem

Odměrná analýza – acidobazická titrace

$$\sigma = \sum [K^+] \cdot \lambda_{K^+} + \sum [A^-] \cdot \lambda_{A^-}$$

$[K^+][A^-]$ = molární koncentrace kationtů i aniontů v roztoku (jednotka: **mol·m⁻³**).

λ = molární iontová vodivost každého iontu v roztoku (jednotka: **S·m²·mol⁻¹**).

U iontů, které nesou nejednotkový elektrický náboj, je nutné tento také promítnout do hodnoty měrné vodivosti. Hovoříme o tzv. ekvivalentové vodivosti.

$$l_{ekv.} = \frac{l_{mol.}}{|z|}$$

Následující rovnice tedy zohledňuje i hodnotu elektrického náboje iontů.

$$\sigma = \sum [K^+] \cdot |z| \cdot \lambda_{K^+} + \sum [A^-] \cdot |z| \cdot \lambda_{A^-}$$

Je nutné brát na vědomí i jev, ke kterému dochází v roztocích elektrolytů, jejichž molární koncentrace dosahuje vyšších hodnot. U silných, tedy téměř úplně disociujících elektrolytů jsou ionty silně solvatovány rozpouštědlem. Důsledkem je elektroforetický efekt, v podstatě tedy vzájemné brzdění. Vodivost takových roztoků klesá. Proto je lepší pracovat se zředěnějšími roztoky, kde je tento efekt potlačen.

Je nezbytné se také zmínit o faktu, že molární iontová vodivost je rovněž teplotně závislá. Se vzrůstající teplotou, tedy i s energií iontů, molární iontová vodivost také roste. U slabých elektrolytů se jejich vodivost odvíjí od jejich omezené disociační schopnosti. Tato s mírou zředění roste, a v tom důsledku roste i vodivost takového roztoku.

U roztoků kyselin a zásad se na výsledné vodivosti podílejí ionty $H_3O^+_{(aq)}$ a $(OH)^-_{(aq)}$. Pro tyto ionty je typická výrazně vyšší molární iontová vodivost. To souvisí se způsobem, jakým se v roztoku „pohybují“. Ionty fyzicky nemigrují, ale přenáší se mezi molekulami H_2O . V podstatě dochází k předávání iontu H^+ mezi molekulami H_2O , a to při přenosu i iontů $H_3O^+_{(aq)}$ i iontů $(OH)^-_{(aq)}$. Ionty $H_3O^+_{(aq)}$ či $(OH)^-_{(aq)}$ vznikají na koncích řetězců molekul H_2O vzájemně poutaných H-můstky velice rychle, a tím lze vysvětlit výrazně vyšší hodnoty molárních iontových vodivostí těchto iontů.

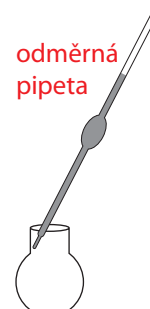
Vzhledem k následným výpočtům jsou na závěr uvedeny molární iontové vodivosti některých běžnějších iontů.

kation (K^+)	λ [· 10 ⁴ S·m ² ·mol ⁻¹]	anion (A^-)	λ [· 10 ⁴ S·m ² ·mol ⁻¹]
$(H_3O)^+$	349,82	$(OH)^-$	198,60
Li^+	38,68	F^-	55,40
Na^+	50,11	Cl^-	76,35
K^+	73,52	Br^-	78,14
$(NH_4)^+$	73,60	I^-	76,80
$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	54,00	$(SCN)^-$	66,00
$\frac{1}{2}Fe^{2+}$	53,50	$(ClO_3)^-$	64,60
$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	68,00	$(NO_2)^-$	71,40
Ag^+	61,90	$(NO_3)^-$	71,44
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59,50	CH_3COO^-	40,90
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53,06	$(ClO_4)^-$	67,36
$\frac{1}{3}La^{3+}$	69,60	$\frac{1}{2}(SO_4)^{2-}$	80,00

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Postup práce

1 Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme (obr. 1) odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$) o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**lze pracovat i s nižšími koncentracemi chemických látek, aniž by se to negativně odrazilo na výsledcích stanovení**), následně přidáme 50 ml destilované vody. Větší zředění má dvojí funkci, jednak měřicí část konduktometrické cely musí být celá ponořena do stanovovaného roztoku a jednak vyšší stupeň zředění vede k minimalizaci chyby stanovení.



obr. 1

2 Sestavte aparaturu pro titraci (obr. 2).

3 Přes nálevku naplňte byretu odměrným roztokem $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Před vlastním plněním je třeba byretu pečlivě propláchnout destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchnout malým množstvím připraveného odměrného roztoku (cíl: minimalizace chyby stanovení způsobené posměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety).

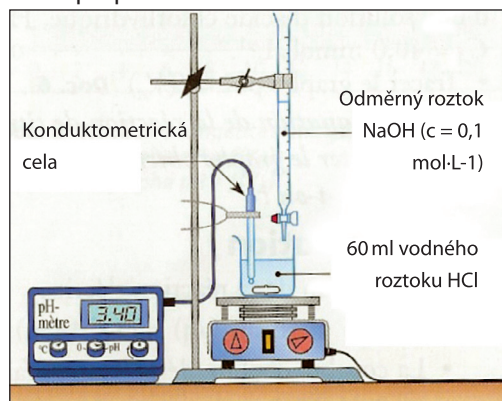
4 Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku, nastavit na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku (obr. 3).

5 Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny chlorovodíkové vložíme magnetické míchadlo.

6 Do držáku na elektrodu upevníme konduktimetrickou celu (není podmínkou, elektroda může být umístěna i volně, poté dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části konduktometrické cely).

7 Konduktimetrickou celu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme jednobodově za pomoci roztoků o definované vodivosti (při kalibraci lze použít hodnot uložené v přístroji Datalogger LABQUEST nebo lze využít, hlavně při zvýšených nárocích na přesnost, kalibrační roztoky s definovanou hodnotou měrné vodivosti. Běžně se používají roztoky s $\sigma = 1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma = 12,88 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

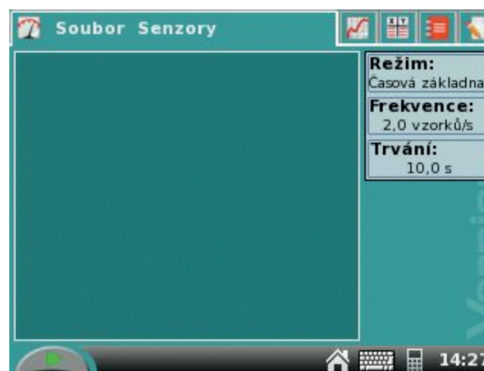
8 Nyní je nezbytné nastavit LABQUEST datalogger Vernier pro sběr dat. Po zapnutí přístroje se objeví základní obrazovka (obr. 4). V pravém horním rohu pod ikonami grafu, tabulek atd. je pole pro nastavení režimu měření. Otevřením tohoto pole se objeví dialogové okno pro nastavení (obr. 5). V horní části dialogového okna je rozbalovací seznam **Režim**, kde je třeba nastavit možnost Události + hodnoty (obr. 6). Po na-



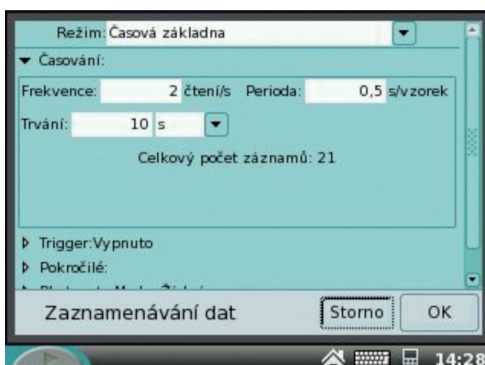
obr. 2



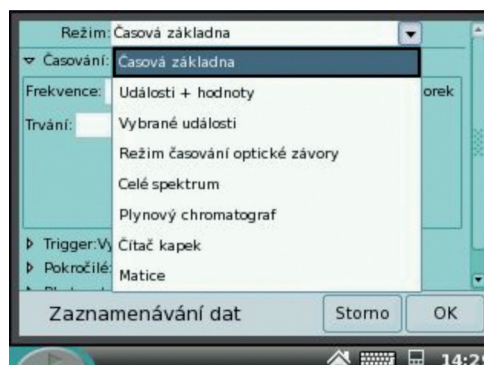
obr. 3



obr. 4



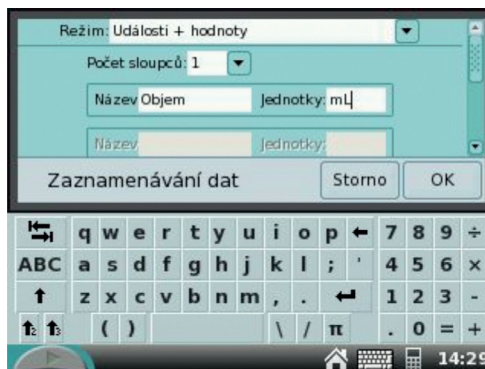
obr. 5



obr. 6



obr. 7

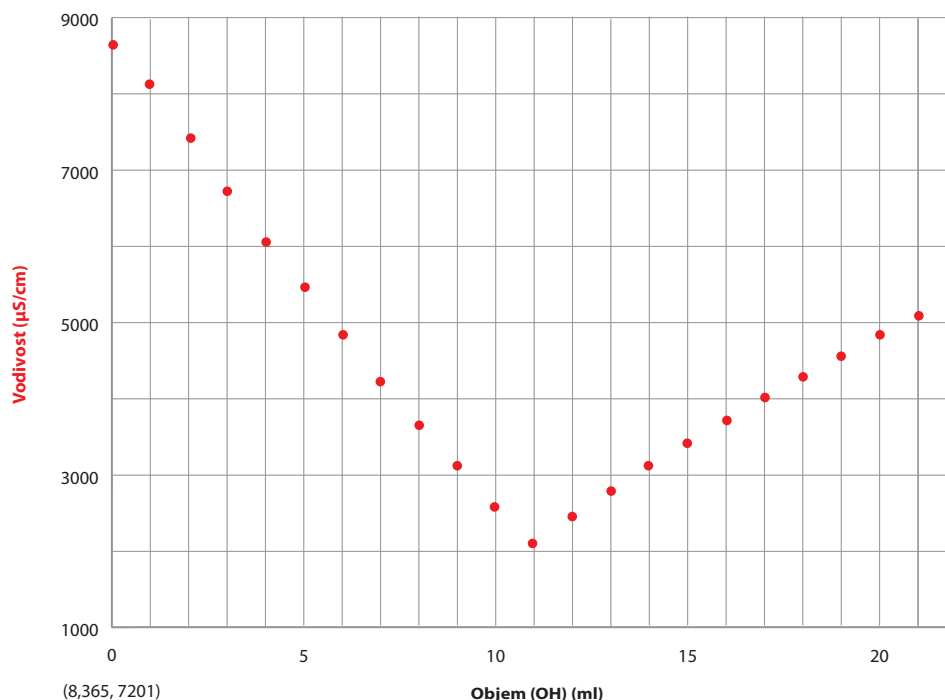


obr. 8

volení tohoto režimu se objeví dialogové okno, ve kterém je třeba doplnit informace o veličině, kterou budeme během stanovení manuálně zadávat. Toto dialogové okno zobrazuje (obr. 7 a 8). Potvrzením OK se navrátíme k úvodní obrazovce přístroje. Vyplatí se překontrolovat nastavení grafu, např. měřítko os. Není to však nezbytné, poněvadž s tímto nastavením lze pracovat i po sběru dat, tj. ve fázi analýzy či zpracování naměřených hodnot (viz kapitola Zpracování dat).

- 9 S takto připravenou aparaturou můžeme začít vlastní titraci. Konduktometrickou celu ponoříme do analyzovaného roztoku. Otáčky magnetické míchačky nastavíme tak, aby se analyzovaný vzorek nerozstříkával po stěnách titrační baňky (**nežádoucí zkreslení výsledků měření**). Měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na displeji dataloggeru). Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a rovněž se otevře dialogové okno pro manuální zadání přidaného objemu odměrného roztoku. Během titrace volíme objem odměrného roztoku dle potřeby tak, abychom získali dostatečné množství hodnot pro vykreslení titrační křivky. Jako ideální se jeví objemy v intervalu 1–2 ml (v blízkosti bodu ekvivalence lze objemy přidávaného odměrného roztoku ještě snížit, aby množství hodnot bylo dostatečné). Po každém přidavku je nezbytné počkat, až se na měřicím přístroji nová hodnota změněné konduktivity ustálí. Následně za pomoci tlačítka **Zachovat** vložíme objem a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak, abychom získali dostatek hodnot, a to jak před bodem ekvivalence, tak i za ním, aby výsledná titrační křivka byla úplná, s dobře patrným bodem zlomu ve svém průběhu.
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot ukončíme sběr dat tlačítkem **Ukončit**. Následuje analytická část, v které je třeba naměřená data zpracovat.

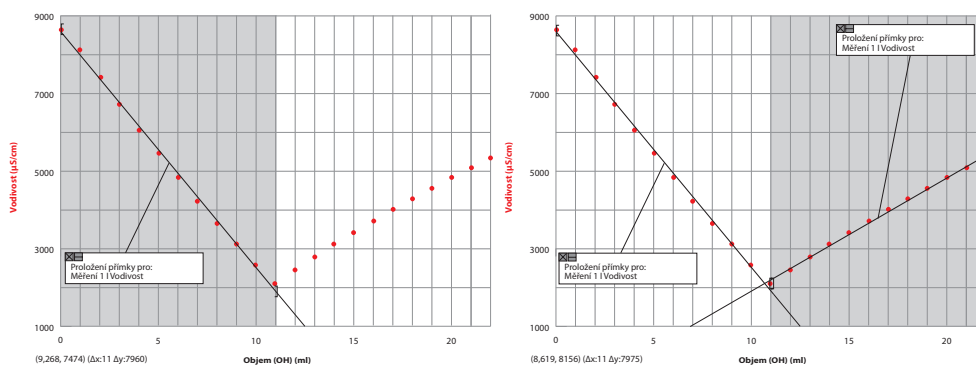
Zpracování dat



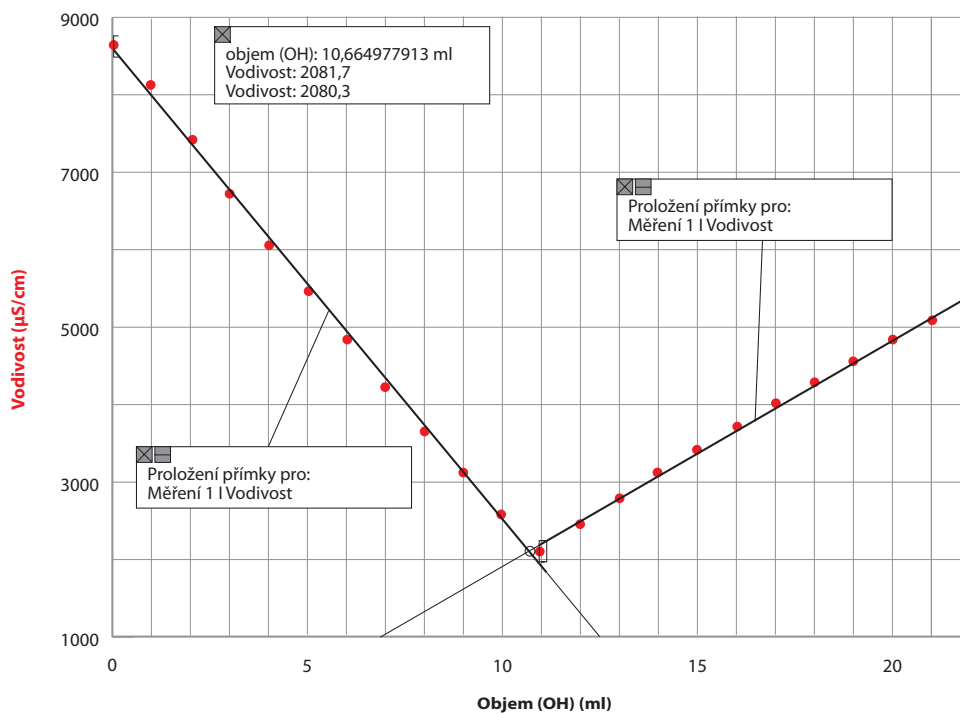
Odměrná analýza – acidobazická titrace

Data je možno zpracovávat s použitím dataloggeru, ale uživatelsky vstřícnější je analýza pomocí programu Logger Pro. Zde zvolíme **Soubor**→**Prohlížeč souborů v LabQuestu**→**Otevřít...** Na předchozím obrázku je zobrazen výsledek sběru dat. Z takto naměřených hodnot již lze zjistit $V_{(\text{OH})^-}$ v bodě ekvivalence.

Nejprve je nezbytné si uvědomit, že pro velmi zředěné roztoky lze považovat závislost konduktivity na koncentraci za lineární. Může nastat situace, kdy naše roztoky jsou ještě málo zředěné, a potom je lepší roztoky více naředit a měření pro jistotu opakovat. Je také možno využít z naměřených hodnot pouze ty, kde je evidentní, že se konduktivita mění přímo úměrně hodnotám molární koncentrace. Pokud si tedy zjistíme průběh změn konduktivity v závislosti na koncentraci pro naše měření, můžeme přistoupit k proložení našich naměřených hodnot. Na následujících snímcích je zobrazen postup.



Takto zpracovaný graf umožňuje pohodlně odečíst objem odměrného roztoku v bodu ekvivalence. Ten se nachází v průsečíku obou proložených přímek. Obrázek ukazuje výsledný analyzovaný graf.



Výpočty Přesná koncentrace $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

Z chemické rovnice je zřejmé, že chemická reakce probíhá při jednotkové stechiometrii.



Znamená to, že v bodě ekvivalence se rovnají látková množství $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ – titrovaný roztok, a $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ – odměrný roztok.

Platí tedy následující relace

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{OH}^-)}$$

Při znalosti $V(\text{HCl})$, který byl titrován, a při známých charakteristikách odměrného roztoku NaOH (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objem $V(\text{OH}^-)$ odečtený z grafů v bodě ekvivalence) lze snadno určit přesnou koncentraci kyseliny chlorovodíkové.

$$c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)} = c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Odtud

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)}}{V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}$$

Po dosazení

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{0,1 \cdot 10,67}{10,00} = 0,1067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Platnost výsledku lze ověřit i výpočtem s pomocí měrné vodivosti v bodu ekvivalence, kterou lze také odečíst z grafu. V bodě ekvivalence je jasné, že látková množství iontů $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ a iontů $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ jsou stejná, a při zanedbání minimální disociace H_2O lze zapsat následující vztah

$$\sigma = [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{(\text{Cl}^-)} + [\text{Na}^+] \cdot \lambda_{(\text{Na}^+)}$$

Po úpravě tohoto výrazu dostaneme

$$\begin{aligned} \sigma &= [\text{Cl}^-] \cdot (\lambda_{(\text{Cl}^-)} + \lambda_{(\text{Na}^+)}) \\ [\text{Cl}^-] &= \frac{\sigma}{\lambda_{(\text{Cl}^-)} + \lambda_{(\text{Na}^+)}} \end{aligned}$$

po dosazení potom

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2081 \cdot 10^{-4}}{76,35 \cdot 10^{-4} + 50,11 \cdot 10^{-4}} = 16,456 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \underline{\underline{0,01645 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Rovnovážnou koncentraci chloridových aniontů $[Cl^-]$ lze definovat i následně

$$[Cl^-] = \frac{c_{HCl}^0 \cdot V_{HCl}^0}{(V_{HCl}^0 + V_{NaOH}^{ekv.} + V_{H_2O})}$$

p o úpravě

$$c_{HCl}^0 = \frac{[Cl^-] \cdot (V_{HCl}^0 + V_{NaOH}^{ekv.} + V_{H_2O})}{V_{HCl}^0}$$

dosazením dostáváme počáteční koncentraci stanovované HCl:

$$c_{HCl}^0 = \frac{1,645 \cdot 10^{-2} \cdot (10 + 10,67 + 50)}{10} = \underline{\underline{0,116 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}}$$

Ze srovnání výsledků lze poznat menší odchylku ve výsledku druhého způsobu výpočtu. Důvodů může být více. Primární důvod zkreslení výsledků měření konduktivity jsou vyšší koncentrace použitých roztoků. Druhý důvod lze přičítat kalibraci přístroje. Jednoznačně lepší bude manuální jednobodová kalibrace pomocí kalibračních roztoků (viz. výše). Třetím důvodem může být i nepřesná koncentrace odměrného roztoku. Ten by bylo lepší před stanovením standardizovat. Jistá odchylka může vznikat i prací s molárními koncentracemi látek. Přesnějších výsledků dosáhneme počítáním s aktivitami iontů.

Co se týče proporcí grafu, je v souladu s literaturou pro stanovení silné kyseliny silnou zásadou, odlišnosti jsou tedy v hodnotách konduktivit, které jsou zkreslené, ale všechny zhruba stejnou měrou.

Příprava roztoků pro realizaci experimentu

Výpočet navážky $NaOH_{(s)}$ pro přípravu odměrného roztoku $NaOH_{(aq)}$ o molární koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 250 ml.

$$m_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{NaOH}$$

Po dosazení:

$$m_{NaOH} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = 1 \text{ g}$$

(pozn: Vzhledem k nežádoucím reakcím NaOH při dlouhodobějším skladování je doporučeno před vlastním stanovením standardizovat odměrný roztok.)

Výpočet $V_{(HCl)}$, který je třeba odpipetovat ze zásobní láhve pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml.

$$V_{(HCl)_{35\%}} = \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot M_{HCl}}{w_{(HCl)_{35\%}} \cdot \rho_{(HCl)_{35\%}}}$$

Po dosazení

$$V_{(HCl)_{35\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 36,45}{0,35 \cdot 1,17} = 0,89 \text{ mL} \approx 0,9 \text{ mL}$$

Interpretace titrační křivky Titrační křivka titrace silné kyseliny silnou zásadou má charakteristický tvar s výrazným bodem zlomu. Charakteristickým rysem je výrazný propad hodnot konduktivity před bodem ekvivalence, a naopak silný vzestup za bodem ekvivalence.

Interpretace jednotlivých úseků titrační křivky:

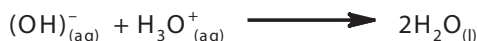
t = 0 s

V titrační baňce se nachází pouze vodný roztok kyseliny chlorovodíkové – $\text{HCl}_{(\text{aq})}$. Při téměř 100% disociaci této kyseliny se na výsledné vodivosti podílejí pouze ionty: $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ a $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$:

$$\sigma = c_{\text{HCl}} \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

t = před bodem ekvivalence

Se začátkem titrace, tedy s prvním přidavkem odměrného roztoku NaOH z byrety se spustí neutralizační reakce, která povede ke konzumaci oxoniových iontů (H_3O^+), které budou reagovat s ionty hydroxidovými (OH^-):



Oba ionty mají výrazně vyšší hodnoty molární iontové vodivosti než zbývající ionty. Platí tedy, že ionty oxoniové jsou sice v titrovaném roztoku nahrazeny ekvivalentním množstvím iontů sodných Na^+ , ty však v hodnotě molární iontové vodivosti výrazně zaostávají a výsledkem je výrazně strmý pokles konduktivity stanovovaného roztoku.

Konduktivita bude určena následně:

$$\sigma = \left[\frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} + \left[\frac{(c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0) - (c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} + \left[\frac{c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}}}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Na}^+}$$

1. t = bod ekvivalence:

V okamžiku dosažení bodu ekvivalence dochází ke zreagování i posledního oxoniového kationu v důsledku právě ekvivalentního množství přidávaných hydroxidových aniontů z byrety. V tom důsledku se v bodě ekvivalence na vodivosti bude podílet pouze chloridový anion a sodný kation. Jejich molární iontová vodivost je výrazně menší, a proto i vodivost titrovaného roztoku dosahuje v tomto okamžiku svého minima. Následující vztah odpovídá výpočtu konduktivity v bodě ekvivalence:

$$\sigma = \left[\frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{ekv.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} + \left[\frac{c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{ekv.}}}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{ekv.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Na}^+}$$

2. t = za bodem ekvivalence

V grafu je možno okamžitě po dosažení bodu ekvivalence spatřit pronikavý nárůst vodivosti roztoku. Zlom v bodě ekvivalence je při této titraci velice ostrý. Při dalších přidavcích odměrného roztoku tento strmý růst způsobuje hlavně přítomný hydroxidový anion, který již nemá k dispozici oxoniový kation, s kterým by okamžitě zreagoval. Každý další přidavek odměrného roztoku a s ním i hydroxidového anionu vede k výraznému nárůstu vodivosti. Následující rovnice vyjadřuje způsob výpočtu konduktivity titrovaného roztoku za bodem ekvivalence.

$$\sigma = \left[\frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} + \left[\frac{c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + \left[\frac{(c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}}) - (c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0)}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{OH}^-}$$

!!!! pozn.: Pokud bude do reakční směsi před titrací přidána H_2O , potom se ve všech výrazech ve jmenovateli objeví ještě objem přidávaného množství vody $V_{(\text{H}_2\text{O})}$.

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit problematiku vodivosti vodných roztoků slabých elektrolytů, seznámí se s konduktometrií jako instrumentální technikou, kterou lze použít k detekci bodu ekvivalence při odměrné analýze; žáci jsou obeznámeni se základními principy výpočtů vodivosti (konduktance) či měrné vodivosti (konduktivity); dle použitého elektrolytu titrační křivka variuje a při interpretaci si žák osvojuje podstatná fakta o chování slabých elektrolytů (kyselinách a zásadách) a jejich vlastnostech; žák se seznámí s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako metody odměrné analýzy

Klíčová slova: konduktometrie, silná kyselina, silná zásada, konduktance, konduktivita, molární iontová vodivost, bod ekvivalence, titrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Alkalimetrická titrace slabé jednosytné kyseliny silnou zásadou s konduktometrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol Konduktometrické stanovení kyseliny octové CH_3COOH odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH .

- Cíl**
- Pomocí odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit molární koncentraci vodného roztoku kyseliny octové (CH_3COOH).
 - Z naměřených měnicích se hodnot G (konduktance) respektive σ (konduktivity) v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku silné zásady hydroxidu sodného (NaOH) sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace.
 - Povědět si tvaru a interpretovat rozdíly mezi titračními křivkami při stejném typu titrace (slabá kyselina titrovaná silnou zásadou), s jinými koncentracemi jak kyseliny octové (CH_3COOH), tak i případně s rozdílnou koncentrací odměrného roztoku hydroxidu sodného (NaOH).
 - Grafické zpracování a analýza titračních křivek (detekce bodu ekvivalence).
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny octové na základě objemu přidaného odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Seznámit se s aparaturou pro provádění odměrné analýzy titrační technikou.

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, konduktometrická cela Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 1 \text{ ml}$, 10 ml , 50 ml), titrační baňka ($V=250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V=100 \text{ ml}$, $V=250 \text{ ml}$), držák konduktometrické cely (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny octové $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

pozn.: Pro dosažení vyšší přesnosti stanovení je nezbytností standardizace odměrného roztoku NaOH .

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

CH_3COOH : **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H226 Hořlavá kapalina a páry.

R-věty **R10** Hořlavý.

R35 Způsobuje těžké poleptání.



Odměrná analýza – acidobazická titrace

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S23 Nevdechujte plyny/dýmy/páry/aerosoly (příslušný výraz specifikuje výrobce).

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).

NaOH: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R35** Způsobuje těžké poleptání.



S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc, je-li možno, ukažte toto označení.

Teoretický úvod Použitá instrumentální technika detekce bodu ekvivalence je využitelná tam, kde sledované látky ovlivňují vodivost roztoku. Vzhledem k tomu, že na vodivosti roztoků či tavenin se podílejí ionty, základní podmínkou je disociovatelnost studovaných sloučenin. Elektrická vodivost je ovlivněna koncentrací přítomných iontů v roztoku nebo v tavenině, velikostí jejich elektrického náboje a pohyblivostí iontů, což je individuální vlastnost každého iontu. Na elektrodách, na které je vkládáno vnější napětí, vzniká polarizační napětí. To by stanovení zkreslovalo, a proto se při konduktometrii jako instrumentální technice užívá střídavého napětí.

Podle pracovní frekvence rozlišujeme dvě kategorie:

nízkofrekvenční konduktometrie: používaná pracovní frekvence se pohybuje v intervalu 50–10⁴ Hz.

vysokofrekvenční konduktometrie: používaná pracovní frekvence je v řádech 10⁶ Hz.

Konduktometrii lze využít k přímému proměření vodivosti roztoků elektrolytů. Z naměřených hodnot lze následně vypočítat molární koncentraci látky A v roztoku nebo lze ze škály roztoků různých koncentrací téže látky sestavit kalibrační křivku a z grafu závislosti $G(\sigma) = f(c_{(A)})$ následně odečíst molární koncentraci roztoku látky A o neznámé koncentraci. Velmi dobře lze konduktometrii využít i k indikaci bodu ekvivalence v odměrné analýze při titracích s konduktometrickou detekcí bodu ekvivalence. Konduktance (vodivost) G je převrácenou hodnotou elektrického odporu.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{l} \cdot \sigma$$

G = konduktance (vodivost)

R = elektrický odpor

S = plocha elektrod

l = vzdálenost mezi elektrodami

σ = konduktivita (měrná vodivost)

Je vidět, že vodivost roztoků závisí přímo úměrně na ploše elektrod a nepřímo úměrně na jejich vzdálenosti. Ve vztahu se setkáváme i s důležitým členem měrné vodivosti (konduktivita), která (při konstantních parametrech konduktometrické cely) přímo určuje míru vodivosti roztoku.

Při konduktometrickém měření povětšinou pracujeme s konduktometrickými celami (nádobkami), kde jsou S a l konstantní a jejich poměr označujeme jako konstanta cely k .

$$k = \frac{l}{S} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Lze říci, že u roztoků čistých látek při měření konduktometrickou celou o $k = 1 \text{ cm}^{-1}$ je jejich vodivost úměrná měrné vodivosti σ . Měrná vodivost je definována následujícím způsobem:

$$\sigma = \sum [K^+] \cdot \lambda_{K^+} + \sum [A^-] \cdot \lambda_{A^-}$$

$[K^+][A^-]$ = molární koncentrace všech kationtů i aniontů v roztoku (jednotka: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

λ = molární iontová vodivost každého iontu v roztoku (jednotka: $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

U iontů, které nesou nejednotkový elektrický náboj, je nutné tento promítnout do hodnoty měrné vodivosti. Hovoříme o tzv. ekvivalentové vodivosti.

$$I_{\text{ekv.}} = \frac{I_{\text{mol.}}}{|z|}$$

Následující rovnice tedy zohledňuje i hodnotu elektrického náboje iontů:

$$\sigma = \sum [K^+] \cdot |z| \cdot \lambda_{K^+} + \sum [A^-] \cdot |z| \cdot \lambda_{A^-}$$

Ke zvláštnímu jevu dochází v roztocích elektrolytů, jejichž molární koncentrace dosahuje vyšších hodnot. U silných, tedy téměř úplně disociujících elektrolytů, dochází k silné solvataci rozpouštědlem a efektem je vzájemné ovlivňování iontů. Jde o vzájemné brzdění iontů, tzv. elektroforetický efekt. Je tedy lepší pracovat se zředěnějšími roztoky, poněvadž se vzrůstající koncentrací se tento efekt zesiluje a výsledky jsou potom zkreslenější – vodivost v takových roztocích klesá. Ve zředěnějších roztocích molární iontová vodivost, v tom důsledku i měrná vodivost, s klesající koncentrací roste, což odporuje definičnímu vztahu! V neposlední řadě je třeba připomenout, že molární iontová vodivost se mění i s teplotou. Se vzrůstající teplotou, tedy i s rostoucí energií iontů, molární iontová vodivost roste. U slabých elektrolytů je jejich vodivost dána jejich omezenou disociační schopností, která se stupněm zředění roste. Vodivost se tedy s mírou zředění také zvyšuje.

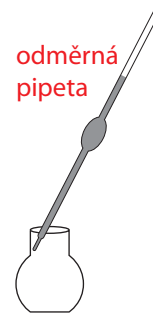
Stojí za to zmínit ještě výrazně vyšší molární iontovou vodivost iontů, které ovlivňují hodnotu pH vodných roztoků, tedy iontů $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ a $(\text{OH})^-_{(\text{aq})}$. Tato skutečnost souvisí se způsobem, jakým se v roztoku „pohybují“. Tyto ionty fyzicky nemigrují, ale přenášejí se mezi molekulami H_2O . V podstatě dochází k předávání iontu H^+ mezi molekulami H_2O , a to při přenosu iontů $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ i iontů $(\text{OH})^-_{(\text{aq})}$. Ionty $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ či $(\text{OH})^-_{(\text{aq})}$ vznikají na koncích řetězců molekul H_2O , které jsou vzájemně poutány H-můstky, velice rychle, a tím lze vysvětlit výrazně vyšší hodnoty molárních iontových vodivostí těchto iontů.

Vzhledem k následným výpočtům jsou na závěr uvedeny molární iontové vodivosti některých běžnějších iontů (**viz. tab.**)

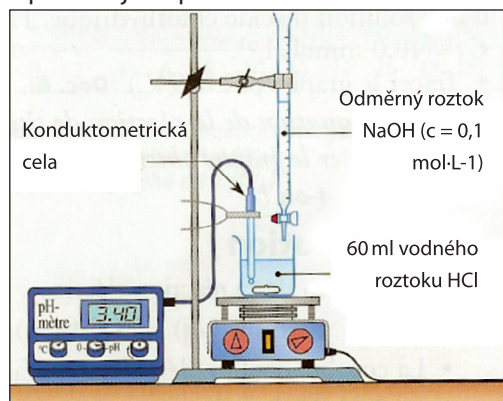
kation (K^+)	λ [$\cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]	anion (A^-)	λ [$\cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]
$(\text{H}_3\text{O})^+$	349,82	$(\text{OH})^-$	198,60
Li^+	38,68	F^-	55,40
Na^+	50,11	Cl^-	76,35
K^+	73,52	Br^-	78,14
$(\text{NH}_4)^+$	73,60	I^-	76,80
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	54,00	$(\text{SCN})^-$	66,00
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$	53,50	$(\text{ClO}_3)^-$	64,60
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	68,00	$(\text{NO}_2)^-$	71,40
Ag^+	61,90	$(\text{NO}_3)^-$	71,44
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59,50	CH_3COO^-	40,90
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	53,06	$(\text{ClO}_4)^-$	67,36
$\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$	69,60	$\frac{1}{2}(\text{SO}_4)^{2-}$	80,00

Odměrná analýza – acidobazická titrace

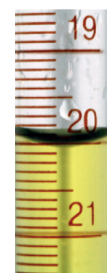
- Postup práce**
- Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme (**obr. 1**) odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny octové $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Následně přidáme 50 ml destilované vody, aby bylo zajištěno ponoření měřící části konduktometrické cely.
 - Sestavíme aparaturu pro titraci (**obr. 2**).
 - Přes nálevku naplníme byretu odměrným roztokem $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Před vlastním plněním byretu pečlivě propláchneme destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchneme malým množstvím připraveného odměrného roztoku. Důvodem je minimalizace chyby stanovení způsobené pozměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety.
 - Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku, nastavíme na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku (**obr. 3**).
 - Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny octové vložíme magnetické míchadlo.
 - Nyní do stanovovaného roztoku ponoříme konduktometrickou celu. Dbáme na to, aby byla měřící část celá ponořena do stanovovaného roztoku. Dáváme pozor, aby míchadlo nenaráželo do měřící části konduktometrické cely.
 - Konduktometrickou celu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme jednobodově za pomoci roztoků o definované měrné vodivosti.
 - Nyní nastavíme datalogger Vernier nebo program LoggerPro pro sběr dat. Na obrázcích je naznačeno nastavení dataloggeru. Po zapnutí přístroje se objeví základní obrazovka (**obr. 4**). V pravé části displeje, pod ikonami grafu a tabulek, je pole pro nastavení režimu měření. Klikem na toto pole se objeví dialogové okno pro nastavení (**obr. 5**). V horní části dialogového okna je rozbalovací seznam **Režim**, kde je třeba nastavit možnost **Události + hodnoty (Události se vstupy)** (**obr. 6**). Po navolení režimu měření se objeví dialogové okno, v kterém je třeba doplnit informace o veličině, kterou budeme během stanovení manuálně zadávat (**obr. 7 a 8**). Potvrzením **OK** se vrátíme k úvodní obrazovce přístroje. Ještě před měřením lze nastavit parametry grafu; není to však nezbytné, úpravy grafu lze provádět i po ukončení měření.



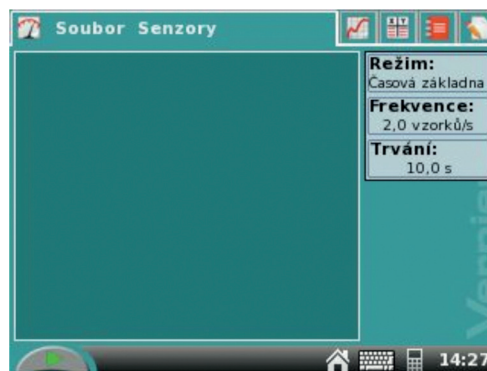
obr. 1



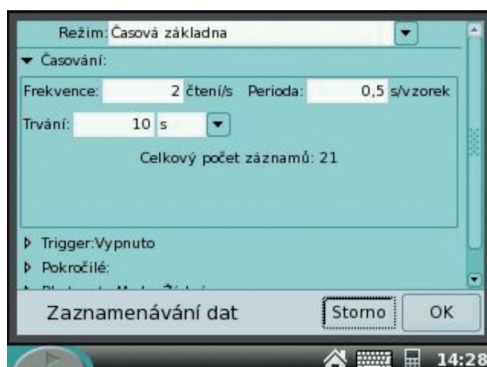
obr. 2



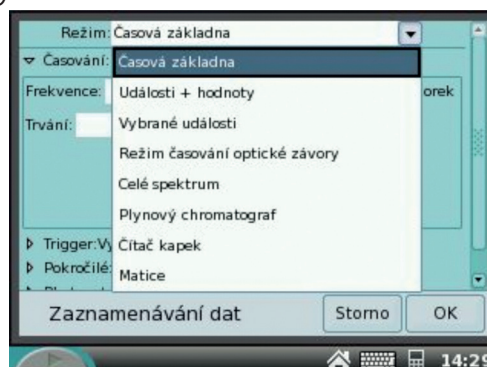
obr. 3



obr. 4



obr. 5



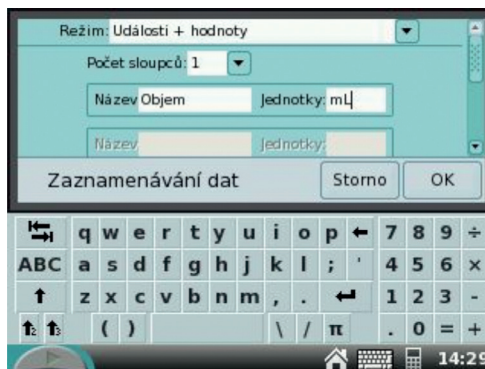
obr. 6

Odměrná analýza – acidobazická titrace

úloha
8



obr. 7

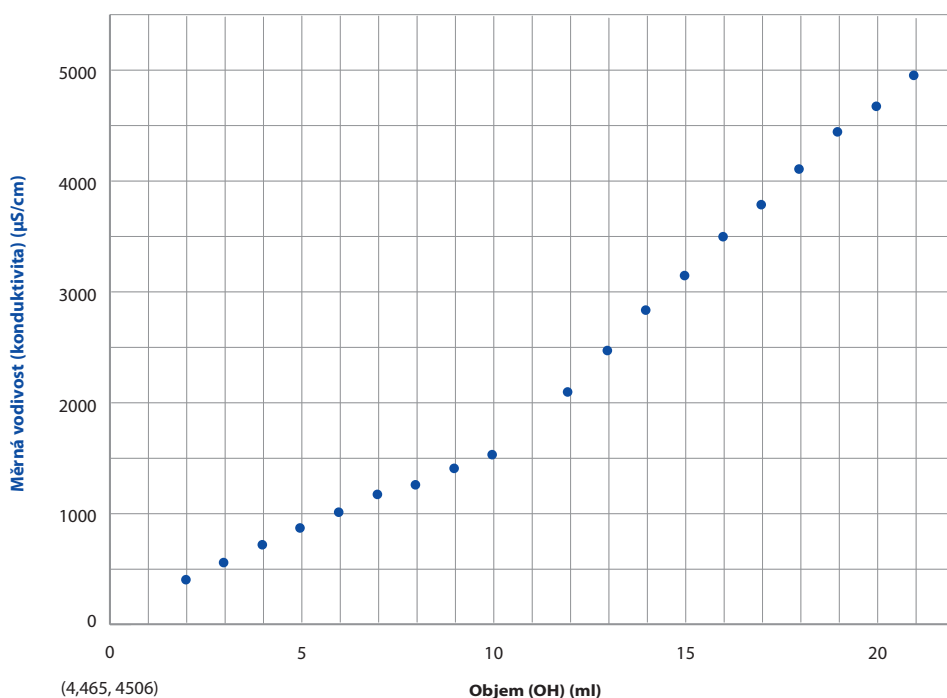


obr. 8

- 9 Nyní začneme vlastní titraci. Otáčky magnetické míchačky nastavíme tak, aby se analyzovaný roztok nerozstříkával po stěnách titrační baňky, zabráníme tak nežádoucímu zkreslení výsledků měření. Klikem na ikonu **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru dataloggeru) zahájíme měření. Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol kroužku, příkaz **Zachovat**, který se využívá k manuálnímu zadávání přidaného objemu odměrného roztoku. Během titrace volíme objem přidávaného odměrného roztoku v intervalu 1 – 2 ml. Po každém přidavku je nutné počkat, až se nová hodnota změněného pH ustálí. Klikem na příkaz **Zachovat** se dostaneme do dialogového okna, kde ručně zadáme objem přidávaného odměrného roztoku. Zadanou hodnotu potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak dlouho, až získáme dostatek hodnot pro vykreslení titrační křivky, a to jak před bodem ekvivalence, tak i za ním, aby výsledná titrační křivka byla úplná, s dobře detekovatelným bodem ekvivalence.
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot ukončíme sběr dat klikem na tlačítko **Ukončit**. Tím je experimentální část měření hotova. Následuje analytická část, v které je třeba zpracovat naměřená data.

Zpracování dat

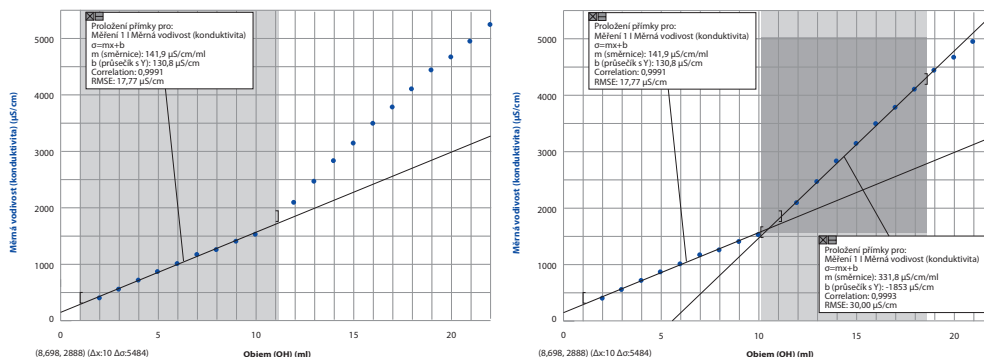
Data je možno zpracovávat s použitím dataloggeru, ale uživatelsky vstřícnější je analýza pomocí programu Logger Pro v počítači. V programu Logger Pro zvolíme **Soubor**→**Prohlížeč souborů v LabQuestu**→**Otevřít**.



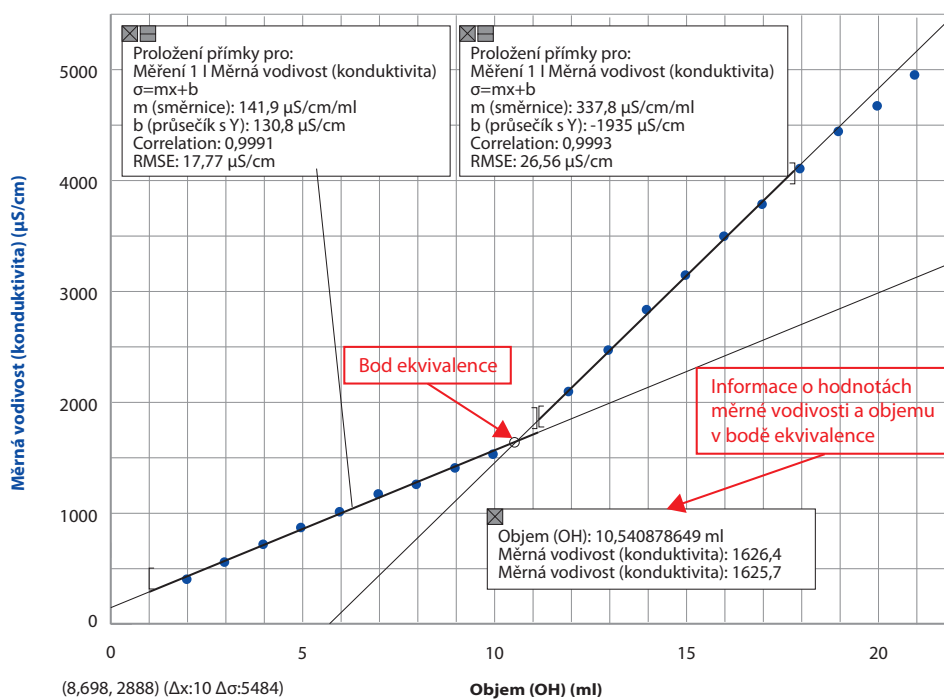
Na předchozím obrázku je zobrazen výsledek sběru dat pomocí dataloggeru LABQUEST ve spolupráci s programem LoggerPro. Z takto naměřených hodnot již lze zjistit $V_{(OH)^-}$ v bodě ekvivalence.

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Nejprve je třeba proložit dvěma úseky titrační křivky přímkou v úsecích, kde je závislost změny konduktivity na koncentraci přímo úměrná. Zde je třeba dát si záležet, aby výsledný objem odpovídal co nejvíce realitě. Je dobré využít mezních zarážek [], jejichž tažením lze měnit množství hodnot zahrnutých do výběru (**obr. 1 + obr. 2**).

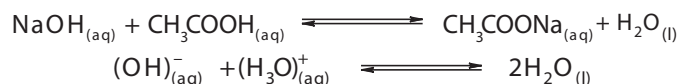


Následně klikneme na tlačítko **Odečet hodnot** na základní liště a v rozbalovacím seznamu **Analyzá** zatrhneme nabídku **Interpolace**, která nám zajistí dopočítávání hodnot i mezi naměřenými hodnotami. Následně pohodlně odečteme $V_{(OH)^-}$ v bodě ekvivalence (**obr. 3**). Z grafu odečtený objem $V_{(OH)^-}$ i měrná vodivost $\sigma_{(aq)}$ v bodě ekvivalence: **$V_{(OH)^-} = 10,541$ ml**, **$\sigma = 1625,7 - 1626,4 \mu S \cdot cm^{-1}$**



Výpočty 1. Přesná koncentrace $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

Chemická reakce probíhá při jednotkových stechiometrických koeficientech.



V bodě ekvivalence se rovnají látková množství $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ (titrovaný roztok) a $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (odměrný roztok). Platí tedy následující relace

$$\begin{aligned} n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} &= n_{(\text{OH}^-)} \\ c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)} &= c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot V_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \end{aligned}$$

Při znalosti $V(\text{CH}_3\text{COOH})$, který byl titrován, a při známých charakteristikách odměrného roztoku NaOH (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objem $V_{(\text{OH})^- \text{ekv.}}$ odečtený z grafu v bodě ekvivalence) lze snadno určit přesnou koncentraci oxoniového kationu $(\text{H}_3\text{O})_{(\text{aq})}^+$.

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)}}{V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}$$

Po dosazení dostaneme hodnotu rovnovážné koncentrace $[(\text{H}_3\text{O})^+]$:

$$[(\text{H}_3\text{O})^+] = \frac{0,1 \cdot 10,541}{10} = \underline{\underline{0,1054 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

Při titraci, v bodě ekvivalence, musí platit, že zreagoval i poslední oxoniový kation $(\text{H}_3\text{O})_{(\text{aq})}^+$ pocházející z disociace kyseliny octové CH_3COOH . Musí tedy platit následující relace

$$[(\text{H}_3\text{O})^+] = c_{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Pro výpočet počáteční koncentrace CH_3COOH lze využít i hodnoty **konduktivity** σ (měrné vodivosti) v bodě ekvivalence.

$$\sigma = \sum [K^+] \cdot |z| \cdot \lambda_{K^+} + \sum [A^-] \cdot |z| \cdot \lambda_{A^-}$$

Pro náš experiment bude tedy platit následující podoba výše uvedeného vztahu

$$\begin{aligned} \sigma &= [(\text{CH}_3\text{COOH})^-] \cdot \lambda_{(\text{CH}_3\text{COOH})^-} + [(\text{Na})^+] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} \\ [(\text{CH}_3\text{COOH})^-] &= \frac{\sigma}{(\lambda_{(\text{CH}_3\text{COOH})^-} + \lambda_{\text{Na}^+})} \end{aligned}$$

Po dosazení:

$$[(\text{CH}_3\text{COOH})^-] = \frac{1626,4 \cdot 10^{-4}}{(40,9 \cdot 10^{-4} + 50,11 \cdot 10^{-4})} = 17,871 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,787 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pro počáteční koncentraci vodného roztoku kyseliny octové platí

$$c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{[(\text{CH}_3\text{COOH})^-] \cdot V_f}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1,787 \cdot 10^{-2} \cdot 70,54 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{0,126 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

Odměrná analýza – acidobazická titrace
2. Příprava roztoků pro realizaci experimentu

Výpočet navážky $\text{NaOH}_{(s)}$ pro přípravu odměrného roztoku $\text{NaOH}_{(aq)}$ o molární koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 250 ml .

$$m_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Po dosazení:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = 1 \text{ g}$$

(pozn: Vzhledem k nežádoucím reakcím NaOH se vzdušným CO_2 je doporučeno před stanovením standardizovat odměrný roztok.)

Výpočet $V(\text{CH}_3\text{COOH})$, který je třeba odpipetovat pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml .

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{w_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} \cdot \rho_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}}}$$

Po dosazení:

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 60,05}{0,99 \cdot 1,07} = \underline{\underline{0,57 \text{ mL} \approx 0,6 \text{ mL}}}$$

**Interpretace
titrační
křivky**

Titrační křivka titrace slabé kyseliny octové silnou zásadou má charakteristický tvar. Bod ekvivalence je výrazně méně patrný než u titrace silné kyseliny silnou zásadou. Je jasné patrné, že měrná vodivost (konduktivita) roste jak před, tak i po dosažení bodu ekvivalence. Růst konduktivity před bodem ekvivalence je způsoben dvěma hlavními faktory. Jednak je to nízká míra disociace kyseliny octové a z toho plynoucí nižší koncentrace oxoniového kationu, jehož molární iontová vodivost je v porovnání s jinými ionty výrazně vyšší a také hodnoty vodivosti roztoků jsou v tom důsledku výrazně vyšší. Druhým faktorem je mírně vyšší molární iontová vodivost iontu Na^+ než iontu CH_3COO^- . S průběhem titrace narůstá koncentrace Na^+ iontu a důsledkem je vyšší příspěvek k výsledné vodivosti titrovaného roztoku. Zatímco koncentrace oxoniového kationu víceméně v počátku titrace stagnuje, koncentrace iontů CH_3COO^- a Na^+ s každým přidavkem narůstá a výsledkem je pozvolné zvyšování konduktivity před bodem ekvivalence. Za bodem ekvivalence, s každým dalším přidavkem odměrného roztoku, roste koncentrace hydroxidového anionu. Ten patří taktéž k iontům s nebyvale vysokou hodnotou molární iontové vodivosti. Důsledkem je strmější progresse vodivosti titrovaného roztoku.

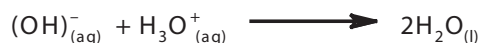
Interpretace jednotlivých úseků titrační křivky:
– $t = 0 \text{ s}$

V titrační baňce se nachází pouze vodný roztok kyseliny octové CH_3COOH . Při nízké disociaci této kyseliny se na výsledné vodivosti podílejí pouze ionty $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ a $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$, vzniklé disociací kyseliny octové

$$\sigma = [(\text{H}_3\text{O}^+)] \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

– $t = \text{před bodem ekvivalence}$

Se začátkem titrace, tedy s prvním přidavkem odměrného roztoku NaOH z byrety, se spustí neutralizační reakce, která povede ke spotřebě oxoniových iontů (H_3O^+) uvolněných do roztoku disociací kyseliny octové CH_3COOH . Ty reagují s ionty hydroxidovými (OH^-) pocházejícími z odměrného roztoku NaOH .



Oba ionty mají výrazně vyšší hodnoty molární iontové vodivosti než zbývající ionty. Zatímco ionty hydroxidové reagují s ionty oxoniovými pocházejícími z disociace kyseliny octové,

disociací v té chvíli ještě nerozložených molekul kyseliny se generují další oxoniové ionty do titrovaného roztoku. Z odměrného roztoku pocházejí též ionty sodné, jejichž koncentrace tedy roste. S další disociací molekul kyseliny octové také roste koncentrace octanového aniontu CH_3COO^- . Všechny přítomné ionty přispívají k mírnému růstu vodivosti roztoku před bodem ekvivalence.

– t = bod ekvivalence

V okamžiku dosažení bodu ekvivalence dochází ke zreagování i posledního oxoniového kationu v důsledku právě stechiometrického množství přidaných hydroxidových aniontů z byrety. V tom důsledku se v bodě ekvivalence na vodivosti budou podílet octanové anionty a sodné kationty. Nesmíme však zapomenout na hydrolyzu octanového aniontu. Ten pochází ze slabé kyseliny, a bude tedy hydrolyzovat. To znamená, že bude reagovat s molekulami vody za vzniku hydroxidových aniontů $(\text{OH})^-_{(\text{aq})}$, které se tudíž dostávají do roztoku, a budou tedy ovlivňovat výslednou vodivost roztoku v bodu ekvivalence.



– t = za bodem ekvivalence

Vzhledem ke skutečnosti, kdy molární iontová vodivost hydroxidového anionu je výrazně vyšší než běžných iontů, dojde za bodem ekvivalence k výraznějšímu nárůstu hodnot vodivosti, což se projeví výraznějším zlomem v grafu znázorňujícím závislost $\sigma = f(V_{(\text{OH})^-})$. Mohlo by se zdát, že závislost za bodem ekvivalence bude přímo úměrná. Při konstantních přídavcích odměrného roztoku by to bylo i logické. Ta ale platí jen pro nízké molární koncentrace iontů promlouvajících do vodivosti daného roztoku. Postupně se tedy, se zvyšující molární koncentrací iontů v roztoku, od přímé úměrnosti odklání i závislost $\sigma = f(V_{(\text{OH})^-})$.

Acidobazické rovnováhy

Hydrolyza solí

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování solí ve svých vodných roztocích; žáci se seznámí s jednou se základních chemických reakcí – hydrolyzou – a s důsledky jejího průběhu pro pH vodných roztoků solí, naučí se odhadnout a zdůvodnit hodnotu pH solí na základě původu protolytů, z nichž daná sůl pocházela, naučí se dále výpočtům pH hydrolyzovatelných solí (lze poukázat i na praktické využití hydrolyzovatelných solí při tvorbě ústojných roztoků (= pufrů = tlumivých roztoků))

Klíčová slova: hydrolyza, sůl, silná kyselina a zásada, slabá kyselina a zásada, hydrolytická konstanta, pH

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

15–20 min

Obtížnost:

střední

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Úkol Pomocí sondy pH změřit hodnotu pH více různých vodných roztoků solí a srovnat s vypočítanou hodnotou pH a s hodnotou pH pomocí universálního indikátorového pH-papírku.

- Cíl**
- Seznámit se s principem chemických reakcí, kterými se soli nejčastěji získávají.
 - Pochopit chování solí při rozpouštění ve vodném prostředí, proces elektrolytické disociace. Uvědomit si, že soli, které jsou ve vodě rozpustné, se chovají jako silné elektrolyty, což znamená 100% disociaci před dosažením součinu rozpustnosti.
 - Naučit se zapsat disociační rovnováhy, které se ustavují ve vodných roztocích solí.
 - Umět poukázat na změny hodnot pH vodných roztoků solí, ke kterým dochází na základě probíhající hydrolyzy iontů, které do roztoku přešly při elektrolytické disociaci během rozpouštění solí.
 - Umět vypočítat pH hydrolyzovatelných solí všech typů dle jejich původu.

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, pH-elektroda Vernier, laboratorní váhy

Laboratorní technika: pipeta ($V = 20 \text{ ml}$), 6x odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$), držák pH elektrody (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek, váženky nebo hodinová skla, laboratorní lžička, násypka nebo filtrační nálevka

Chemikálie: vodné roztoky solí – NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CH_3COONa , NaHSO_3 , Na_2SO_3 $c_{(\text{sol})} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, destilovaná H_2O

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

NH_4Cl : **H-věty** **H302** Zdraví škodlivý při požití.

H319 Způsobuje vážné podráždění očí.

P-věty **P261** Zamezte vdechování prachu/dýmu/plynu/mlhy/par/aerosolů.

P305 + P351 + P338 Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.

R-věty **R22** Zdraví škodlivý při požití.

R36 Dráždí oči.

Na_2CO_3 : **H-věty** **H319** Způsobuje vážné podráždění očí.

R-věty **R36** Dráždí oči.

P-věty **P260** Nevdechujte prach.

P313 Vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P305+P351+P338 Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.



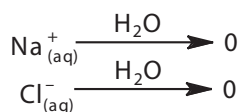
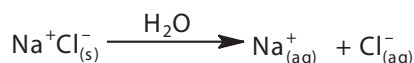
Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Na_2SO_3 :	H-věty H319 Způsobuje vážné podráždění očí. EUH031 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. H302 Zdraví škodlivý při požití. H315 Dráždí kůži. H319 Způsobuje vážné podráždění očí. R-věty R31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. R22 Zdraví škodlivý při požití. R31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. R36/38 Dráždí oči a kůži. P-věty P305+P351+P338 Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování. P313 Vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření. P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.	
NaHSO_3 :	R-věty R 22 Zdraví škodlivý při požití. R 31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. S-věty S 2 Uchovávejte mimo dosah dětí. S 25 Zamezte styku s očima S 46 Při požití okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení.	
NaHCO_3 :	Není nebezpečnou látkou ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb.	
NaCl :	Není nebezpečnou látkou ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb.	
CH_3COONa	Není nebezpečnou látkou ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb.	

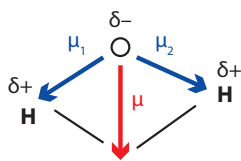
Teoretický úvod Běžně víme, že vodné roztoky kyselin či zásad podléhají elektrolytické disociaci, při které se do roztoku generují ionty ovlivňující hodnoty pH, tedy oxoniový kation $(\text{H}_3\text{O})^+_{(\text{aq})}$ a hydroxidový anion $(\text{OH})^-_{(\text{aq})}$. Podle toho, který z iontů ve vodném roztoku dominuje, se posouvají hodnoty pH do kyselé či bazické oblasti hodnot pH.

Je nezbytné si uvědomit, že existují i soli, které ve vodném roztoku nejsou neutrální, nemají tedy pH rovno 7, ale mají hodnotu pH posunutou mimo oblast neutrality. Soli obecně považujeme za silné elektrolyty. Před dosažením součinu rozpustnosti tedy disociují úplně. V nenasycených či nasycených vodných roztocích lze tedy disociaci považovat za 100%.

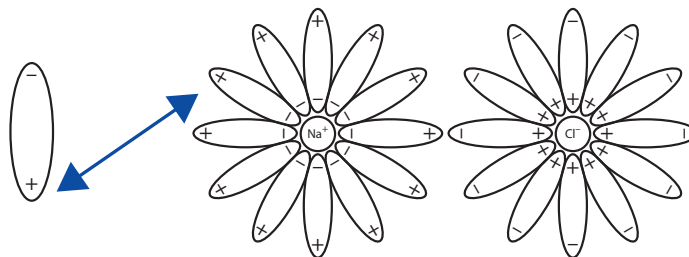
Ionty přecházející do roztoku se od sebe liší svým chováním vůči rozpouštědлу, nejčastěji tedy vůči molekulám H_2O . Některé s molekulami H_2O přímo nereagují, pouze podléhají solvataci na bázi Van der Waalsovských sil. H_2O je molekulou silně polární (**obr. 1**), s výraznými parciálními náboji, tedy s jasným těžištěm kladného a záporného náboje. Dle náboje iontu se molekuly H_2O zorientují a na základě interakcí permanentní dipól – ion obklopi částici iontu (**obr. 2**). Toto chování je charakteristické pro ionty pocházející ze silných protolytů (např. $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $(\text{NO}_3)^-_{(\text{aq})}$, $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$). Proces rozpouštění soli naznačuje následující rovnice elektrolytické disociace chloridu sodného ve vodě. Na následujících schématech je naznačena nulová reaktivita s molekulami H_2O :



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí



obr.1. Molekula H_2O s naznačeným vektorem dipólového momentu a se schematickým znázorněním molekuly s vyznačenými těžišti elektrických nábojů v rámci molekuly.

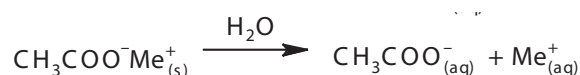


obr.2. Solvatované ionty $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ a $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ pocházející ze silných protolytů, hydrolyze nepodléhající.

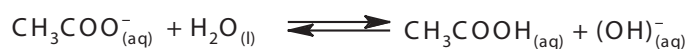
Druhá skupina iontů se chová ve vodných roztocích naprosto odlišně. Co se reaktivity týče, nezůstávají vůči molekulám H_2O apatické, naopak s molekulami vody přímo reagují. Reakce těchto iontů s H_2O se nazývá **hydrolyza**. V průběhu hydrolyzy dochází k výměně vodíkového protonu mezi ionty a molekulami H_2O . V důsledku této reakce se do vodného roztoku generují ionty ovlivňující jeho pH, tedy ionty oxoniové (H_3O^+) či hydroxidové (OH^-). To, které ionty to budou, závisí na typu iontu, nebo možná lépe na síle protolytu, ze kterého příslušný ion vzešel. Jednoznačně platí, že se tímto způsobem chovají ionty pocházející ze slabých protolytů (slabých kyselin i slabých zásad).

Pro slabé protolyty platí, že jejich disociační schopnost je výrazně nižší než 100 %, mnohdy se pohybuje (při běžně používaných molárních koncentracích) pouze v jednotkách procent. Lze tedy předpovědět, že v jejich roztoku budou současně koexistovat jak disociovaná, tak nedisociovaná forma daného slabého protolytu.

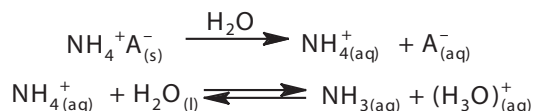
Pokud se do vodného roztoku prostřednictvím soli dostane ion, který svým původem pochází ze slabé kyseliny, musí se rozběhnout chemická reakce, která povede ke splnění podmínky současné existence disociované i nedisociované formy. Princip znázorňuje následující chemická rovnice.



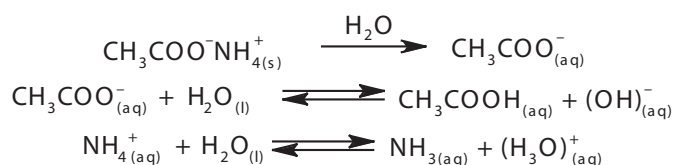
Pro ion pocházející ze slabé kyseliny:



K ekvivalentnímu jevu dochází i při elektrolytické disociaci solí obsahující kation pocházející ze slabé zásady. I v tomto případě bude probíhat v soustavě chemická reakce vedoucí k vytvoření nedisociované formy původní slabé zásady, ze které příslušný ion vzešel. Probíhající děje elektrolytické disociace i následné hydrolyzy ukazují následující chemické rovnice.

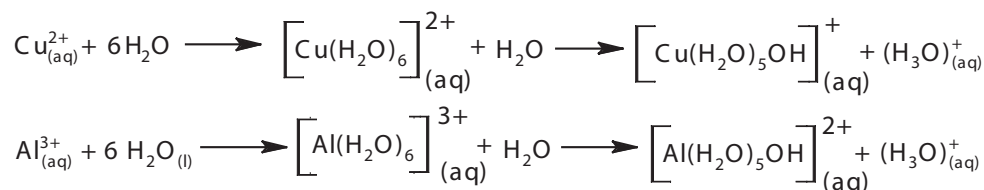


V roztocích solí slabé kyseliny i slabé zásady potom hydrolyze podléhají oba ionty. Do roztoku takových solí se generují oba ionty ovlivňující pH roztoků



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

pozn.: Poněkud jiným způsobem se chová skupina iontů, které s vodou, jež se může chovat jako ligand, tvoří odpovídající aquakomplexy. Příkladem mohou být následující kationty $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ a $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$. Jejich chování vystihují následující schémata:



pH roztoků hydrolyzovatelných solí

Z předcházejícího textu je zřejmé, že soli lze dle původu rozdělit do čtyřech kategorií.

1. soli silné kyseliny a silné zásady
2. soli slabé kyseliny a silné zásady
3. soli silné kyseliny a slabé zásady
4. soli slabé kyseliny a slabé zásady

ad 1)

Vzhledem k tomu, že ani jeden z iontů, které přecházejí do roztoku při disociaci těchto solí, nepodléhá hydrolyze, pH roztoků těchto solí zůstává beze změny v oblasti neutrality. Lze zapsat následující relaci pro pH

$$[(\text{H}_3\text{O})^+] = [(\text{OH})^-]$$

$$K_v = [(\text{H}_3\text{O})^+] \cdot [(\text{OH})^-] = [(\text{H}_3\text{O})^+]^2 \Rightarrow [(\text{H}_3\text{O})^+] = \sqrt{K_v}$$

$$\text{pH} = -\log[(\text{H}_3\text{O})^+] = -\log\sqrt{K_v} = \frac{1}{2} \text{p}K_v = \frac{1}{2} \cdot 14 = 7$$

$$\text{pH} = 7$$

ad 2)

Hydrolyze podléhá anion pocházející ze slabé kyseliny. V soustavě se ustavuje následující rovnováha



Tuto lze popsat příslušnou rovnovážnou konstantou

$$K_c = \frac{[\text{HA}] \cdot [(\text{OH})^-]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Koncentraci vody lze považovat vzhledem k výraznému nadbytku za konstantní. Výraz lze upravit a získat hydrolytickou konstantu $K_{h,A}$

$$K_{h,A} = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}] \cdot [(\text{OH})^-]}{[\text{A}^-]}$$

Z výrazu výše je jasné, že se nejedná o nic jiného než konstantu bazicity konjugované báze slabé kyseliny, a musí platit následující relace mezi příslušnými konstantami

$$K_{h,A} \cdot K_{HA} = \frac{[\text{HA}] \cdot [(\text{OH})^-]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{A}^-] \cdot [(\text{H}_3\text{O})^+]}{[\text{HA}]} = [(\text{H}_3\text{O})^+] \cdot [(\text{OH})^-] = K_v$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Pro hydrolytickou konstantu potom dostáváme

$$K_{h,A} = \frac{K_v}{K_{HA}}$$

Nyní je třeba si uvědomit několik důležitých skutečností. Jestliže se jedná o jednosytnou kyselinu, musí platit, že $[(OH)^-] = [HA]$, dále je třeba vnímat, že hydrolyza aniontu pocházejícího ze slabé kyseliny je povětšinou velice nízká, a lze tedy zanedbat změnu koncentrace soli v průběhu hydrolyzy, tedy $c_{MeA} \approx [A^-]$. Dosazením do definičního vztahu pro hydrolytickou konstantu na předchozí straně dostaneme

$$K_{h,A} = \frac{[(OH)^-]^2}{c_{MeA}}$$

Úpravou tohoto výrazu dostaneme následující výraz

$$K_{h,A} \cdot c_{MeA} = [(OH)^-]^2$$

jestliže je iontový produkt H_2O definován následovně

$$K_v = [(H_3O)^+] \cdot [(OH)^-]$$

Nyní si upravíme výše uvedený vztah tak, abychom osamostatnili rovnovážnou molární koncentraci oxoniového kationtu.

$$[(H_3O^+)]^2 = \frac{K_v^2}{[(OH)^-]^2} = \frac{K_v^2}{K_{h,A} \cdot c_{MeA}} = \frac{K_v^2}{\frac{K_v}{K_{HA}} \cdot c_{MeA}} = \frac{K_v^2 \cdot K_{HA}}{K_v \cdot c_{MeA}} = \frac{K_v \cdot K_{HA}}{c_{MeA}}$$

Finální úprava již spočívá pouze v zlogaritmování příslušné rovnice

$$\begin{aligned} -\log[(H_3O)^+] &= -\log \sqrt{\frac{K_v \cdot K_{HA}}{c_{MeA}}} = -\log \frac{K_v^{\frac{1}{2}} \cdot K_{HA}^{\frac{1}{2}}}{c_{MeA}^{\frac{1}{2}}} = \\ &= -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_{HA} + \frac{1}{2} \log c_{MeA} = \frac{1}{2} pK_v + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \log c_{MeA} \end{aligned}$$

Výsledný tvar rovnice pro výpočet pH hydrolyzovatelných solí slabých jednosytných kyselin a silných zásad má potom tvar

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \log c_{MeA}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

ad 3)

Hydrolyze podléhá kation pocházející ze slabé zásady. V soustavě se ustavuje následující rovnováha



Tuto lze popsat příslušnou rovnovážnou konstantou

$$K_c = \frac{[\text{B}] \cdot [(\text{H}_3\text{O})^{+}]}{[(\text{BH})^{+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Koncentraci vody lze vzhledem k výraznému nadbytku považovat za konstantní. Výraz lze upravit a získat hydrolytickou konstantu $K_{h,B}$

$$K_{h,B} = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{B}] \cdot [(\text{H}_3\text{O})^{+}]}{[(\text{BH})^{+}]}$$

I zde platí následující relace mezi K_v , K_B a $K_{h,B}$

$$K_{h,B} = \frac{K_v}{K_B}$$

Nyní je třeba si uvědomit několik důležitých skutečností. Jestliže se jedná o jednosytnou zásadu, bude platit následující rovnost mezi rovnovážnou koncentrací oxoniového kationu a slabé báze vzniklé při hydrolyze $[(\text{H}_3\text{O})^{+}] = [\text{B}]$; současně je třeba vnímat, že hydrolyza kationu pocházejícího ze slabé zásady je povětšinou velice nízká, a lze tedy zanedbat změnu koncentrace soli v průběhu hydrolyzy, platí tedy $c_{\text{BHA}} \approx [\text{BH}^{+}]$. Dosazením do definičního vztahu pro hydrolytickou konstantu dostaneme

$$K_{h,B} = \frac{[(\text{H}_3\text{O})^{+}]^2}{c_{\text{BHA}}}$$

Následujícími úpravami získáme výsledný tvar pro přibližnou hodnotu pH hydrolyzovatelných solí silných kyselin a slabých jednosytných zásad.

$$[(\text{H}_3\text{O})^{+}]^2 = K_{h,B} \cdot c_{\text{BHA}} = \frac{K_v}{K_B} \cdot c_{\text{BHA}}$$

$$[(\text{H}_3\text{O})^{+}] = \sqrt{\frac{K_v}{K_B} \cdot c_{\text{BHA}}}$$

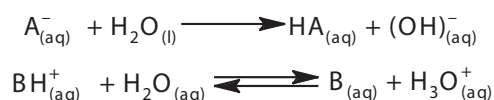
$$-\log[(\text{H}_3\text{O}^{+})] = -\log \frac{K_v^{\frac{1}{2}} \cdot c_{\text{BHA}}^{\frac{1}{2}}}{K_B^{\frac{1}{2}}} = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log c_{\text{BHA}} - \frac{1}{2} \log \frac{1}{K_B} = \frac{1}{2} pK_v - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} c_{\text{BHA}}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log K_B - \frac{1}{2} \log c_{\text{BHA}}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

ad 4)

Hydrolyze podléhá kation pocházející ze slabé zásady i anion pocházející ze slabé kyseliny. V soustavě probíhají hydrolytické reakce, které lze zapsat následujícími rovnicemi



Míru hydrolyzy iontů vzešlých při elektrolytické disociaci soli je možné při běžně používaných koncentracích považovat za minimální, a lze uvažovat o následující relaci

$$[A^-] \approx [(BH)^+] \approx c_{BHA}$$

Rovnovážnou koncentraci oxoniového kationu lze určit jako rozdíl mezi množstvím uvolněným při hydrolyze kationu a množstvím, které zprostředkovaně spotřebuje hydrolyzující anion.

$$[(H_3O)^+] = [(H_3O)^+]_{kation} - [(H_3O)^+]_{anion}$$

Při platnosti výše uvedeného vztahu musí také platit, že rovnovážná koncentrace oxoniového kationu je rovna rozdílu rovnovážných koncentrací báze vzniklé při hydrolyze a kyseliny taktéž vzniklé v průběhu hydrolyzy, tedy

$$[(H_3O)^+] = [B] - [HA]$$

Jednotlivé rovnováhy lze popsat příslušnými konstantami acidity, respektive bazicity

$$\begin{aligned} K_{B_{A^-}} &= \frac{[HA] \cdot [(OH)^-]}{[A^-]} = \frac{K_v}{K_{HA}} \Rightarrow [HA] = \frac{K_v \cdot [A^-]}{K_{HA} \cdot [(OH)^-]} \cdot \frac{[(H_3O)^+]}{[(H_3O)^+]} \Rightarrow [HA] = \frac{[A^-] \cdot [(H_3O)^+]}{K_{HA}} \\ K_{h, BH^+} &= \frac{[B] \cdot [(H_3O)^+]}{[(BH)^+]} = \frac{K_v}{K_B} \Rightarrow [B] = \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} \end{aligned}$$

Po dosazení potom

$$\begin{aligned} [(H_3O)^+] &= \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} - \frac{[A^-] \cdot [(H_3O)^+]}{K_{HA}} \Rightarrow [(H_3O)^+] + \frac{[A^-] \cdot [(H_3O)^+]}{K_{HA}} = \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} \\ [(H_3O)^+] \cdot 1 + \frac{[A^-]}{K_{HA}} &= \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} \\ [(H_3O)^+]^2 &= \frac{\frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B}}{1 + \frac{[A^-]}{K_{HA}}} = \frac{\frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B}}{\frac{K_{HA} + [A^-]}{K_{HA}}} = \frac{[(BH)^+] \cdot K_v \cdot K_{HA}}{K_B \cdot (K_{HA} + [A^-])} \end{aligned}$$

Srovnáním hodnot K_{HA} a $[A^-]$ dojdeme k závěru, že $K_{HA} \ll [A^-]$, a v tom důsledku je možné následující zjednodušení, aniž by došlo k výraznému ovlivnění výsledné hodnoty.

$$[(H_3O)^+]^2 = \frac{K_v \cdot [(BH)^+] \cdot K_{HA}}{K_B \cdot [A^-]}$$

Vzhledem ke skutečnosti nízkého stupně hydrolyzy platí mezi rovnovážnými koncentracemi a počáteční analytickou koncentrací soli tento vztah $c_{BHA} \approx [A^-] = [(BH)^+]$, a lze tedy výraz upravit

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

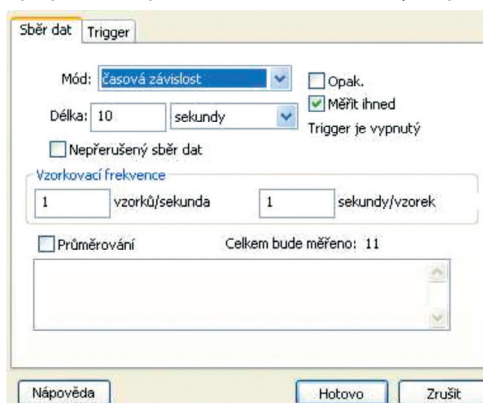
$$[(H_3O)^+]^2 = \frac{K_v \cdot c_{BHA} \cdot K_{HA}}{K_B \cdot c_{BHA}} = \frac{K_v \cdot K_{HA}}{K_B}$$

$$[(H_3O)^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_{HA}}{K_B}} \Rightarrow -\log[(H_3O)^+] = -\log \frac{K_v^{\frac{1}{2}} \cdot K_{HA}^{\frac{1}{2}}}{K_B^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2} pK_v + \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} pK_B$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} pK_B$$



- Postup práce**
- Do čistých odměrných baněk ($V = 100 \text{ ml}$) si připravíme roztoky solí, které chceme podrobněji studovat. Nejprve je třeba si spočítat navážku námi zvolených solí pro přípravu $0,1 \text{ M}$ vodných roztoků. Při přípravě postupujeme klasickým způsobem, kdy nejprve naplníme odměrnou baňku cca do $\frac{1}{2}$ destilovanou vodou. Následně přes filtrační nálevku kvantitativně převedeme veškerou navážku do odměrné baňky a sůl rozpustíme. Poté doplníme destilovanou vodu tak, aby dolní hrana menisku právě nasedala na rysku vymezující kalibraci odměrné baňky. Homogenizaci připravených roztoků provedeme několikerým převrácením uzavřené odměrné baňky.
 - Z takto připravených zásobních roztoků odpipetujeme do menší kádinky libovolný objem, který budeme podrobovat proměření míry hydrolyzy. V našem případě jsme odpipetovali 20 ml . Vzhledem ke skutečnosti, že všechny naše roztoky jsou bezbarvé, je třeba si pečlivě označit každou odměrnou baňku či kádinku. Připravený experiment znázorňuje předchozí fotografie.
 - Universálním indikátorovým pH-papírkem nejprve zjistíme orientační hodnotu pH námi připravených roztoků. Zjištění si poznamenejme do záznamového listu.
 - Nyní si připravíme datalogger LabQuest, případně i počítač s nainstalovaným programem LoggerPro. Připojíme senzor pro měření pH. Pro přesnější výsledky se vyplatí pH elektrodu před měřením zkalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci roztoků pufru o definovaném pH. Při dvoubodové kalibraci používáme roztoky o $\text{pH} = 4$ a o $\text{pH} = 7$ (místo roztoku pufru o $\text{pH} = 4$ lze použít i pufr o $\text{pH} = 10$).
 - Nyní je nezbytné nastavit v programu LoggerPro režim měření pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**. Následně se



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Sběr dat

Mód: **události se vstupy** Počet sloupců: **1**

Název sloupce: Entry

Značka: Vstup Jedno

Název sloupce:

Značka: Jedno

Název sloupce:

Značka: Jedno

☐ Použít 10 s průměr (způsobí příslušnou prodlevu)

Nápověda Hotovo Zrušit

Sběr dat

Mód: **události se vstupy** Počet sloupců: **1**

Název sloupce: Objem

Značka: V Jedno mL

Název sloupce:

Značka: Jedno

Název sloupce:

Značka: Jedno

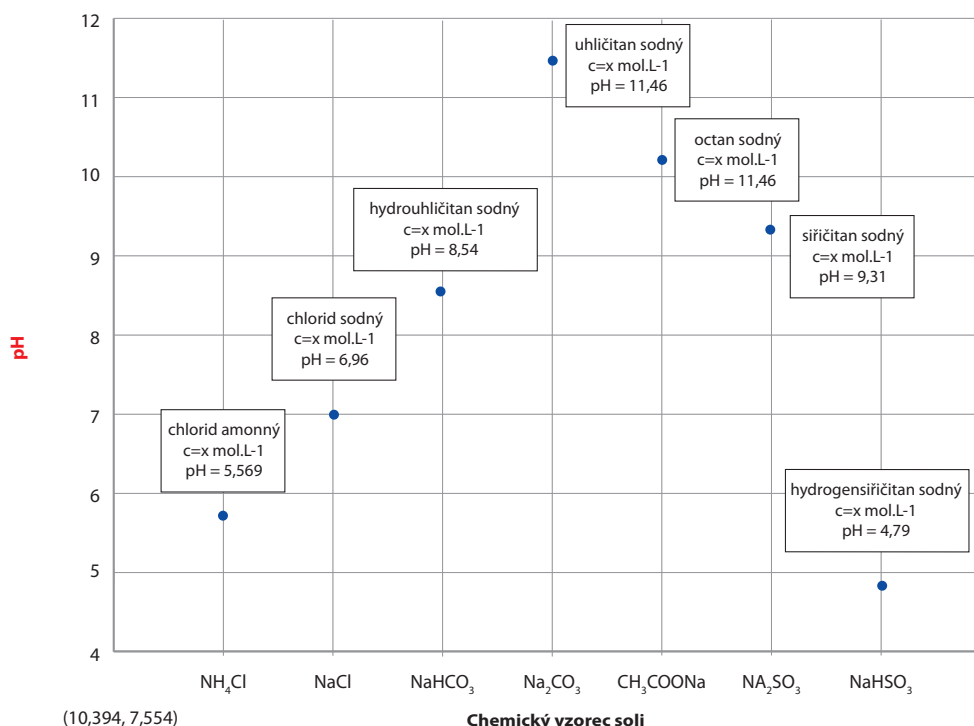
☐ Použít 10 s průměr (způsobí příslušnou prodlevu)

Nápověda Hotovo Zrušit

nám objeví dialogové okno pro nastavení. Zde nastavíme variantu **Události se vstupy**. Následně doplníme informace o názvu sloupce, značce a jednotce manuálně zadávané veličiny. V našem případě bude manuálně zadávanou veličinou chemický vzorec námi studované soli. V tom případě pole pro zadání značky a jednotky ponecháme nevyplněné. Potvrzením **Hotovo** je základní nastavení režimu měření hotovo a můžeme přistoupit k vlastní realizaci měření.

- Ponoříme elektrodu do první kádinky s roztokem soli a příkazem **Sběr dat** (zelená šipka) na displeji dataloggeru či monitoru počítače zahájíme vlastní měření. Současně se zahájením sběru dat se nám vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a následnému manuálnímu zadání chemického vzorce námi studované soli. Hodnota pH se v čase mění. Je nutno počkat, až se hodnota ustálí. Po ustálení hodnoty pH za pomoci tlačítka **Zachovat** (symbol modrého kroužku) uložíme příslušnou hodnotu pH a současně manuálně zadáme chemický vzorec soli a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme se všemi roztoky solí. Je třeba dbát, aby byla pH elektroda před ponořením do nového roztoku soli naprosto čistá. Je tedy nutné ji vždy opláchnout destilovanou vodou. Po proměření všech roztoků sběr dat ukončíme tlačítkem **Ukončit**. Výsledky měření jsou znázorněny na grafu níže.

Hydrolyza soli



- V rámci zhodnocení výsledků měření či orientačních hodnot zjištěných universálním indikátorovým pH-papírkem provedeme výpočty pH námi zvolených hydrolyzovatelných solí. Využijeme vztahů pro pH hydrolyzovatelných solí z teoretického úvodu.

Acidobazické rovnováhy

Hydrolýza solí

Martin Krejčí

1) Výpočet navážek solí pro přípravu roztoků

$$m_{\text{solí}} = c_{\text{solí}} \cdot V_f \cdot M_{\text{solí}}$$

$$c_{\text{solí}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V_f = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ L}$$

Molární hmotnosti vybraných solí:

$$M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaHSO}_3) = 104,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Navážky solí:

$$m(\text{NaCl}) = 0,5844 \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5349 \text{ g}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,0599 \text{ g}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,8400 \text{ g}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,8203 \text{ g}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1,2604 \text{ g}$$

$$m(\text{NaHSO}_3) = 1,0406 \text{ g}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

2) Výpočty teoretických hodnot pH pro zvolené hydrolyzovatelné soli

– Sůl silné kyseliny a silné zásady

NaCl: Ani jeden z iontů hydrolyze nepodléhá. Do roztoku se tak, kromě autoprotolýzou vody vzniklých iontů $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ a $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, negenerují ionty ovlivňující hodnotu pH.

$$\text{pH} = 7$$

– Sůl slabé kyseliny a silné zásady

Na_2CO_3 : Hydrolyze podléhá uhličitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Nízká hodnota $\text{KHA}_{\parallel} \text{H}_2\text{CO}_3$, čili vysoká bazicita uhličitanového anionu, vyvolají výrazný posun. pH roztoku bude silně bazické. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{CO}_3$.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \log c_{\text{MeA}}$$

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 10,33 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 5,165 - 0,5 = \underline{\underline{11,67}}$$

Na_2SO_3 : Hydrolyze podléhá siřičitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita siřičitanového anionu nedosahuje bazicity anionu uhličitanového. Tudíž ani hodnota pH této soli nebude posunuta tak výrazně do bazických hodnot škály pH. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{SO}_3$.

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 7,205 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 3,6025 - 0,5 = \underline{\underline{10,10}}$$

CH_3COONa : Hydrolyze podléhá octanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita octanového anionu je celkem nízká, takže hydrolyzuje pouze nepatrně; i tak se hodnota pH posouvá do bazických hodnot škály pH. Pro teoretickou hodnotu také využijeme pK_{HAC^*} .

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 4,756 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 2,378 - 0,5 = \underline{\underline{8,88}}$$

NaHCO_3 : Hydrolyze podléhá hydrogenuhličitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita hydrogenuhličitanového anionu je výrazně nižší než anionu uhličitanového. Míra hydrolyzy je také výrazně nižší než u uhličitanového anionu. pH roztoku bude slabě alkalické. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{CO}_3$.

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 6,352 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 3,176 - 0,5 = \underline{\underline{9,68}}$$

NaHSO_3 : Hydrolyze podléhá hydrogensířičitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita hydrogensířičitanového anionu nedosahuje bazicity anionu siřičitanového. Tudíž ani hodnota pH této soli nebude posunuta tak výrazně do bazických hodnot škály pH. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{SO}_3$.

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 1,764 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 0,882 - 1 = \underline{\underline{6,88}}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

– Sůl silné kyseliny a slabé zásady:

NH₄Cl: Hydrolyze podléhá amonný kation, který se v roztoku soli chová jako slabá kyselina. Do roztoku jsou generovány oxoniové kationty, jejichž přítomnost se projevuje v posunu pH do kyselé oblasti hodnot. Vzhledem k nízké aciditě je roztok pouze slabě kyselý.

$$pH_{\text{teor.}} = 7 - \frac{1}{2} \log 4,76 - \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 - 2,38 + 0,5 = \underline{\underline{5,12}}$$

Z výsledných hodnot je patrný větší či menší rozdíl mezi naměřenými a teoreticky spočítanými hodnotami. Je třeba říci, že difference může být dána několika faktory. Jednak jsou to dvě hlavní aproximace ve výpočtové části (těmi jsou zanedbání autoprotolýzy H₂O při určení rovnovážné koncentrace oxoniového kationu) a jednak je to absence zohlednění iontové síly roztoku a počítání s aktivitami iontů. Na straně experimentálně zjištěných hodnot mohla vzniknout odchylka větším spektrem nepřesností. Je tedy potřeba dbát na čistotu destilované vody, pečlivě oplachovat elektrodu před každým měřením, příprava roztoků musí být co nejpreciznější a nutností je čistota používaného chemického skla.

Orientačně zjištěné hodnoty pH roztoků pomocí univerzálního indikátorového pH papírku jsou shrnuty v následující tabulce. I tyto hodnoty dobře korespondují s přesnějšími technikami zjišťování pH vodných roztoků.

chemický vzorec soli v roztoku	pH indikátorovým pH-papírkem
NH ₄ Cl	5– <u>6</u>
NaCl	<u>7</u>
NaHCO ₃	8–9
CH ₃ COONa	<u>9</u>
Na ₂ CO ₃	<u>11–12</u>
Na ₂ SO ₃	<u>8–9</u>
NaHSO ₃	<u>6–7</u>

Acidobazické rovnováhy

Stupeň disociace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit problematiku disociace kyselin a zásad ve vodných roztocích, žáci si ověří poznatky z teoretické výuky, kde se dozvídají informace o rozdílech v disociační schopnosti mezi protolyty, kde se snaží pochopit termíny silný, slabý protolyt (míra disociace kyselin a zásad závisí jednak na konstantě acidity respektive bazicity příslušného protolytu, dále však i na míře zředění příslušné kyseliny či zásady); žáci se naučí posoudit chování kyselin či zásad ve vodných roztocích, důležitým přínosem je schopnost pracovat s veličinou stupeň disociace, která přímo vyjadřuje míru disociace slabých protolytů; zajímavou možností je zjištění průběhu závislosti změny stupně disociace na molární koncentraci $\alpha = f(c_{\text{HA}})$, resp. $\alpha = f(c_{\text{B}})$, případně na změnách hodnot pH $\alpha = f(\text{pH})$ vodných roztoků kyselin či zásad.

Klíčová slova: slabá kyselina, stupeň disociace, konstanta acidity

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

15 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Studium změny stupně disociace α slabých protolytů v závislosti na změně molární koncentrace

Úkol pH-metricky ověřte míru elektrolytické disociace slabých kyselin či zásad v závislosti na míře zředění.

- Cíl**
- Pomocí pH-metrické měřicí techniky sledovat změnu disociační schopnosti zvoleného slabého protolytu.
 - Variující hodnoty pH přepočítat na rovnovážné koncentrace oxoniového kationtu a z nich následně dopočítat hodnoty stupně disociace zvoleného protolytu pro dané molární koncentrace.
 - Z naměřených měnicích se hodnot pH respektive c (kyselin či zásad) sestrojít graf závislosti $\alpha = f(\text{pH})$ nebo $\alpha = f(c)$.
 - Umět používat vztah pro výpočet α a jeho souvislost s konstantami acidity respektive bazicity slabých protolytů.

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, senzor pH Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 50 \text{ ml}$), titrační baňka ($V = 250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$), držák pH-metrické elektrody (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny octové $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, destilovaná H_2O

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

CH_3COOH : **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H226 Hořlavá kapalina a páry.

R-věty **R10** Hořlavý.

R35 Způsobuje těžké poleptání.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S23 Nevdechujte plyny/dýmy/páry/aerosoly (příslušný výraz specifikuje výrobce).

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

P-věty **P260** Nevdechujte páry.**P280** Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.**P305+P351+P338** Při zasažení očí: několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.**P301+P330+P331** Při požití: Vypláchněte ústa. Nevyvolávejte zvracení.**P310** Okamžitě volejte toxikologické informační středisko nebo lékaře.

Teoretický úvod Kyseliny či zásady mají schopnost ve vodném roztoku disociovat. Při elektrolytické disociaci se do roztoku uvolňují ionty, které ovlivňují pH daných roztoků. Je zřejmé, že disociační schopnost nebude u všech stejná. Dokonce lze s jistotou tvrdit, že neexistují ani dva protolyty, které by se v roztocích chovaly stejným způsobem.

Veličina, která nám alespoň částečně naznačuje disociační schopnost, se nazývá konstanta acidity pro kyseliny, respektive konstanta bazicity platná pro zásady. Z jejich hodnot jsme schopni vyslovit jednoznačný závěr, zda se jedná o silný či slabý protolyt. Obtížnější už je vyslovit závěr o míře reálné disociace námi zvoleného protolytu.

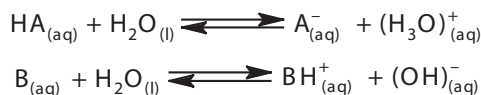
O nezbytnosti znalosti této míry svědčí už samotný definiční vztah pro výpočet pH vodných roztoků kyselin či zásad $pH = -\log[(H_3O)^+]$. Je jasné patrné, že v mnoha případech je nezbytností zjistit přesnou rovnovážnou koncentraci oxoniových kationtů v roztoku, která nebude v žádném případě rovna počáteční analytické koncentraci kyseliny či zásady.

Abychom mohli spolehlivě vynést závěr o hodnotě rovnovážné koncentrace oxoniového kationtu, musíme přesně vědět, jaké množství molekul kyseliny či zásady podle elektrolytické disociace neboli kolik molekul se reálně podílí na výsledné hodnotě pH našeho roztoku. Veličina, která nám tuto skutečnost jednoznačně prozrazuje, se nazývá stupeň disociace. Značí se α a pro názornost se uvádí v %. Jedná se o poměr látkového množství disociovaných molekul ku celkovému množství molekul kyseliny či zásady vloženému na počátku.

$$\alpha = \frac{n_{A^-}}{n_{HA}^0} \cdot 100[\%] \quad \alpha = \frac{n_{BH^+}}{n_B^0} \cdot 100[\%]$$

Problém nastává ve chvíli, kdy si uvědomíme, že hodnota čitatele ve výše uvedených vztazích je právě námi hledaná disociační schopnost kyselin a zásad! Je tedy nezbytné najít jinou cestu pro odhalení reálné disociační schopnosti.

Vyjdeme z klasických disociačních rovnováh kyselin a zásad ve vodném prostředí.



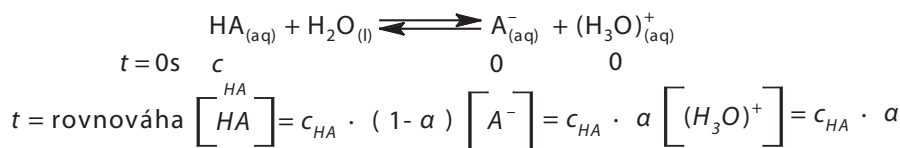
Pro každou z nich lze zapsat příslušnou konstantu acidity či bazicity.

$$K_{HA} = \frac{[A^-] \cdot [(H_3O)^+]}{[HA]} \quad K_B = \frac{[(BH)^+] \cdot [(OH)^-]}{[B]}$$

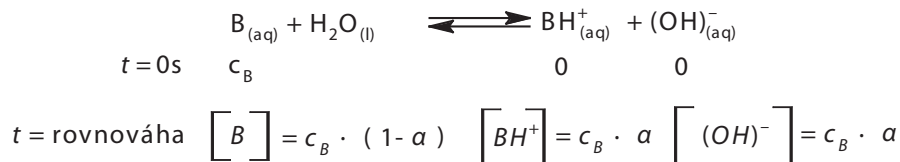
Nyní se můžeme podívat na disociace podrobněji a pokusit se zachytit dva stěžejní časové úseky probíhajících disociací. Blíže se podíváme na počátek disociace a na okamžik dosažení rovnovážného stavu při disociaci kyseliny i zásady.

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

kyselina:



zásada:



Nyní si lze, za rovnovážné koncentrace, dosadit výše uvedené výrazy do příslušných konstant acidity či bazicity.

$$K_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{HA}} \cdot \alpha \cdot c_{\text{HA}} \cdot \alpha}{c_{\text{HA}} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c_{\text{HA}} \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \Rightarrow K_{\text{HA}} \cdot (1 - \alpha) = c_{\text{HA}} \cdot \alpha^2 \Rightarrow K_{\text{HA}} - K_{\text{HA}} \cdot \alpha = c_{\text{HA}} \cdot \alpha^2$$

$$K_{\text{B}} = \frac{c_{\text{B}} \cdot \alpha \cdot c_{\text{B}} \cdot \alpha}{c_{\text{B}} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c_{\text{B}} \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \Rightarrow K_{\text{B}} \cdot (1 - \alpha) = c_{\text{B}} \cdot \alpha^2 \Rightarrow K_{\text{B}} - K_{\text{B}} \cdot \alpha = c_{\text{B}} \cdot \alpha^2$$

Finální tvar rovnic vyjadřujících souvislost konstant acidity či bazicity se stupněm disociace je následující:

$$c_{\text{HA}} \cdot \alpha^2 + K_{\text{HA}} \cdot \alpha - K_{\text{HA}} = 0 \quad \quad c_{\text{B}} \cdot \alpha^2 + K_{\text{B}} \cdot \alpha - K_{\text{B}} = 0$$

Řešením kvadratických rovnic získáme dvojici kořenů, z nichž jeden má hodnotu pozitivní a jeden má hodnotu negativní. Logicky ten s negativní hodnotou nedává smysl, poněvadž negativní disociace je samozřejmě nesmysl. Pro další práci využijeme pozitivní hodnotu stupně disociace α , která přesně kvantifikuje míru disociace kyseliny či zásady.

Lze se ještě zamyslet nad výrazem $(1 - \alpha)$ ve jmenovateli výrazů po dosazení rovnovážných koncentrací s použitím stupně disociace do konstant acidit respektive bazicit. Pro slabé protolyty, při běžně používaných koncentracích, platí, že míra disociace je velice nízká, a proto lze výraz $(1 - \alpha)$ považovat za jednotkový. Tím se výraz zásadně zjednoduší na tvar

kyselina:

$$K_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{HA}} \cdot \alpha \cdot c_{\text{HA}} \cdot \alpha}{c_{\text{HA}}} = c_{\text{HA}} \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HA}}}{c_{\text{HA}}}}$$

zásada:

$$K_{\text{B}} = \frac{c_{\text{B}} \cdot \alpha \cdot c_{\text{B}} \cdot \alpha}{c_{\text{B}}} = c_{\text{B}} \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{B}}}{c_{\text{B}}}}$$

Krom základního vztahu mezi stupněm disociace a konstantami acidit či bazicit stojí za to si povšimnout vztahu mezi stupněm disociace α a pH respektive rovnovážnou koncentrací oxoniového kationtu $[(\text{H}_3\text{O})^{+}]$. Pro pH v obecné rovině platí

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log a_{(\text{H}_3\text{O})^{+}} \approx -\log[(\text{H}_3\text{O})^{+}] \\
 [(\text{H}_3\text{O})^{+}] &= c_{\text{HA}} \cdot \alpha
 \end{aligned}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HA(B)}}{c_{HA(B)}}} \Rightarrow \alpha^2 = \frac{K_{HA(B)}}{c_{HA(B)}} \Rightarrow c_{HA(B)} = \frac{K_{HA(B)}}{\alpha^2}$$

Spojením obou výrazů získáme následující rovnici, kde jsou ve vzájemném vztahu všechny tři klíčové veličiny pro výpočet pH slabých, málo disociujících kyselin:

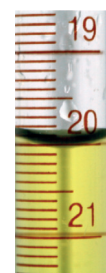
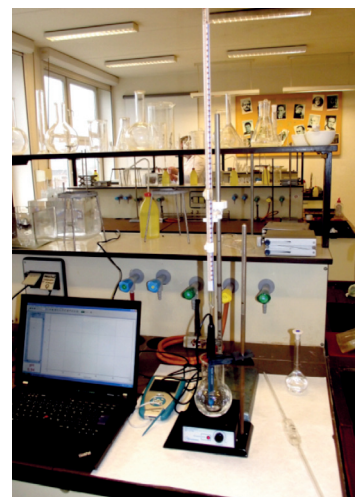
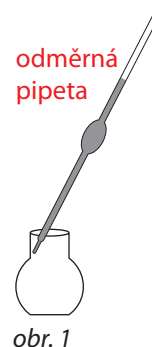
$$[(H_3O)^+] = \frac{K_{HA}}{\alpha^2} \cdot \alpha = \frac{K_{HA}}{\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{K_{HA}}{[(H_3O)^+]}$$

Pro slabé zásady by platila následující varianta

$$[(H_3O)^+] = \frac{K_v}{[(OH)^-]} = \frac{K_v}{c_b \cdot \alpha} = \frac{K_v}{\frac{K_b}{\alpha^2} \cdot \alpha} = \frac{K_v}{\frac{K_b}{\alpha}} = \frac{K_v \cdot \alpha}{K_b} \Rightarrow \alpha = \frac{K_v \cdot K_b}{K_v \cdot [(OH)^-]} = \frac{K_b}{[(OH)^-]}$$

Postup práce

- 1 Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme (**obr. 1**) odměrnou pipetou 100 ml destilované vody.
- 2 Sestavíme aparaturu pro titraci (**obr. 2 a 3**).
- 3 Přes nálevku naplníme byretu studovaným roztokem $CH_3COOH_{(aq)}$ $c = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Před vlastním plněním byretu pečlivě propláchneme destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchneme malým množstvím připraveného roztoku kyseliny octové. Důvodem je minimalizace chyby stanovení způsobené pozměněním počáteční koncentrace $c^0(CH_3COOH)$ roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety.
- 4 Meniskus, vytvořený hladinou roztoku kyseliny, nastavíme na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství bokem do kádinky (**obr. 4**).
- 5 Do titrační baňky s destilovanou vodou vložíme magnetické míchadlo.
- 6 Následně do titrační baňky s destilovanou vodou ponoříme senzor pH Vernier. Otáčky magnetické míchačky nastavíme tak, aby míchadlo nenaráželo do měřicí části pH elektrody.
- 7 pH elektrodu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci pufrů s definovanou hodnotou pH. Používáme roztoky $pH = 4$ a $pH = 7$. Pro kalibraci hodnoty vzdálenější od pH neutrality lze použít i pufr o $pH = 10$. Při větší toleranci odchylky měření lze využít i kalibraci přednastavenou v dataloggeru.
- 8 Nyní nastavíme režim měření pro sběr dat. Nastavení lze provést jak v dataloggeru LABQUEST, tak i v programu LoggerPro. Na obrázcích níže (**obr. 5, 6, 7**) je naznačeno nastavení v programu Logger Pro. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**. Objeví se dialogové okno pro nastavení. Zde nahradíme nabídku **Časová závislost** režimem **Události se vstupy**. Následně doplníme informace o názvu sloupce, značce a jednotce manuálně zadávané veličiny. V našem případě bude manuálně zadávanou veličninou objem studovaného roztoku kyseliny octové. Po zadání všech požadovaných hodnot potvrdíme volbu tlačítkem **Hotovo**. Tím je základní



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

úloha
10

obr. 5

nastavení režimu měření ukončeno a můžeme přistoupit k vlastní realizaci měření.

- 9 Ještě před měřením lze nastavit parametry grafu, není to však nezbytné, úpravy grafu lze provádět i po ukončení měření.

- 10 Nyní začneme vlastní titraci. Klikem na ikonu **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru počítače) zahájíme měření. Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku, příkaz **Zachovat**, který se využívá k manuálnímu zadávání přidaného objemu roztoku kyseliny octové. Během

měření volíme objem kyseliny přidávané z byrety co nejmenší. Ideální by bylo po 0,1 ml nebo 0,2 ml. Při nízkých koncentracích, kterých tak malými přídávky dosáhneme, získáme i velmi zásadní, nebývale vysoké hodnoty stupně disociace. To přesně koresponduje se závislostí stupně disociace na molární koncentraci slabých protolytů (viz teoretický úvod). Tak nízké objemy přídávky je dobré držet hlavně v počátku měření, postupně lze přídávky zvyšovat až na 0,5 ml či 1 ml. Po každém přidávku je nutné počkat, až se nová hodnota změněného pH ustálí. Klikem na příkaz **Zachovat** naměřenou hodnotu uložíme a zároveň získáme možnost zadat objem přídávky. Zadanou hodnotu potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak dlouho, až získáme dostatek hodnot pro vykreslení celého grafu $\alpha = f(\text{pH})$ respektive $\alpha = f(c_{\text{HAc}})$.

- 11 Po naměření dostatečného počtu hodnot ukončíme sběr dat klikem na tlačítko **Ukončit**. Tím je experimentální část měření hotova. Následuje analytická část, ve které je třeba zpracovat naměřená data.

obr. 6

obr. 7

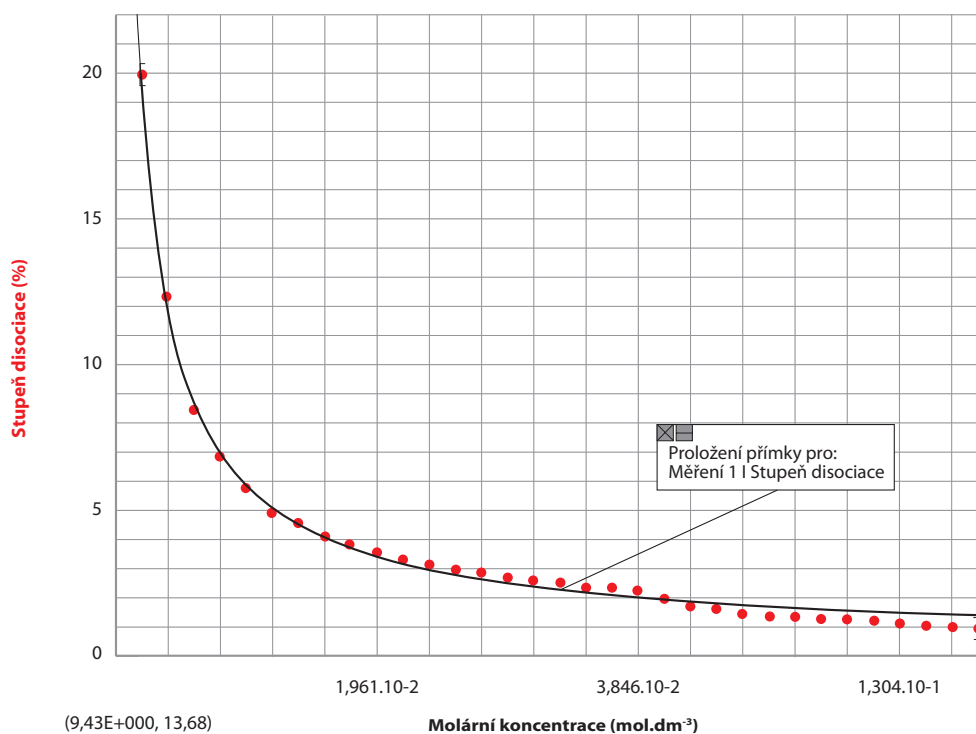
Zpracování dat

- 1 Na následující straně je zobrazen graf $\alpha = f(c_{\text{HAc}})$ jako výsledek sběru dat pomocí dataloggeru LABQUEST ve spolupráci se programem Logger Pro. Dále je zde zobrazena tabulka hodnot získaných experimentálně v průběhu měření. Je patrná měnící se disociační schopnost kyseliny octové v závislosti na molární koncentraci kyseliny. Stupeň disociace α , který její míru přesně kvantifikuje, strmě klesá s narůstající molární koncentrací kyseliny.



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

V_{HAC} [ml]	pH	c_{HAC} [mol.dm ⁻³]	α [%]
0,20	3,40	1,996.10-3	19,95
0,40	3,31	3,984.10-3	12,29
0,60	3,30	5,964.10-3	8,41
0,80	3,27	7,937.10-3	6,77
1,00	3,25	9,901.10-3	5,68
1,20	3,24	1,186.10-2	4,85
1,40	3,21	1,381.10-2	4,47
1,60	3,20	1,575.10-2	4,01
1,80	3,18	1,768.10-2	3,74
2,00	3,17	1,961.10-2	3,45
2,20	3,16	2,153.10-2	3,21
2,40	3,15	2,344.10-2	3,02
2,60	3,14	2,534.10-2	2,86
2,80	3,12	2,724.10-2	2,79
3,00	3,12	2,913.10-2	2,61
3,20	3,11	3,101.10-2	2,50
3,40	3,10	3,288.10-2	2,42
3,60	3,10	3,475.10-2	2,29
3,80	3,09	3,661.10-2	2,22
4,00	3,08	3,846.10-2	2,16
5,00	3,05	4,762.10-2	1,87
6,00	3,03	5,660.10-2	1,65
7,00	3,01	6,542.10-2	1,49
8,00	2,99	7,407.10-2	1,38
9,00	2,97	8,257.10-2	1,30
10,00	2,95	9,091.10-2	1,23
11,00	2,93	9,910.10-2	1,19
12,00	2,91	1,072.10-1	1,15
13,00	2,89	1,151.10-1	1,12
15,00	2,87	1,304.10-1	1,03
19,00	2,82	1,597.10-1	0,95
23,00	2,78	1,870.10-1	0,89
27,00	2,75	2,126.10-1	0,84

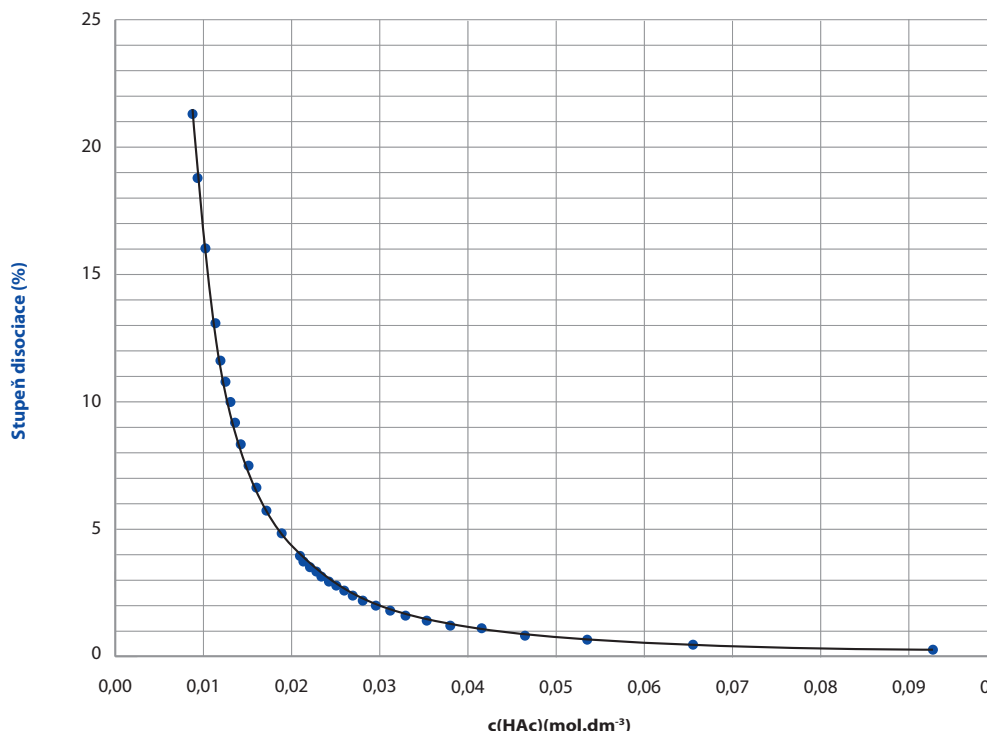
 $\Delta \alpha / \Delta c(\text{CH}_3\text{COOH})$


Sledování hydrolýzy u vodných roztoků různých solí

- 2 Na následujícím grafu spolu s tabulkou hodnot je možno provést srovnání s teoreticky spočítanými hodnotami stupně disociace. Je přiložena i tabulka hodnot. Jak je vidět, experimentálně zjištěná data přesně odpovídají teoretickému očekávání.

c/[mol.L ⁻¹]	α	%	K_{HA}	[H ₃ O ⁺]	pH
0,49539	7,000E-05	0,007%	1,71791E-05	3,468E-05	4,46
0,46340	8,000E-05	0,008%	1,71791E-05	3,707E-05	4,43
0,43690	9,000E-05	0,009%	1,71791E-05	3,932E-05	4,41
0,41448	1,000E-04	0,010%	1,71791E-05	4,145E-05	4,38
0,29308	2,000E-04	0,020%	1,71791E-05	5,862E-05	4,23
0,23930	3,000E-04	0,030%	1,71791E-05	7,179E-05	4,14
0,18536	5,000E-04	0,050%	1,71791E-05	9,268E-05	4,03
0,15666	7,000E-04	0,070%	1,71791E-05	1,097E-04	3,96
0,09277	1,996E-03	0,200%	1,71791E-05	1,852E-04	3,73
0,06567	3,984E-03	0,398%	1,71791E-05	2,616E-04	3,58
0,05367	5,964E-03	0,596%	1,71791E-05	3,201E-04	3,49
0,04652	7,937E-03	0,794%	1,71791E-05	3,693E-04	3,43
0,04165	9,901E-03	0,990%	1,71791E-05	4,124E-04	3,38
0,03806	1,186E-02	1,186%	1,71791E-05	4,514E-04	3,35
0,03527	1,381E-02	1,381%	1,71791E-05	4,871E-04	3,31
0,03303	1,575E-02	1,575%	1,71791E-05	5,202E-04	3,28
0,03117	1,768E-02	1,768%	1,71791E-05	5,511E-04	3,26
0,02960	1,961E-02	1,961%	1,71791E-05	5,804E-04	3,24
0,02825	2,153E-02	2,153%	1,71791E-05	6,082E-04	3,22
0,02707	2,344E-02	2,344%	1,71791E-05	6,346E-04	3,20
0,02604	2,534E-02	2,534%	1,71791E-05	6,598E-04	3,18
0,02511	2,724E-02	2,724%	1,71791E-05	6,841E-04	3,16
0,02428	2,913E-02	2,913%	1,71791E-05	7,074E-04	3,15
0,02354	3,101E-02	3,101%	1,71791E-05	7,299E-04	3,14
0,02286	3,288E-02	3,288%	1,71791E-05	7,516E-04	3,12
0,02223	3,475E-02	3,475%	1,71791E-05	7,726E-04	3,11
0,02166	3,661E-02	3,661%	1,71791E-05	7,930E-04	3,10
0,02113	3,846E-02	3,846%	1,71791E-05	8,128E-04	3,09
0,01899	4,762E-02	4,762%	1,71791E-05	9,045E-04	3,04
0,01742	5,660E-02	5,660%	1,71791E-05	9,861E-04	3,01
0,01620	6,542E-02	6,542%	1,71791E-05	1,060E-03	2,97
0,01523	7,407E-02	7,407%	1,71791E-05	1,128E-03	2,95
0,01442	8,257E-02	8,257%	1,71791E-05	1,191E-03	2,92
0,01375	9,091E-02	9,091%	1,71791E-05	1,250E-03	2,90
0,01317	9,910E-02	9,910%	1,71791E-05	1,305E-03	2,88
0,01266	1,072E-01	10,720%	1,71791E-05	1,357E-03	2,87
0,01222	1,151E-01	11,510%	1,71791E-05	1,406E-03	2,85
0,01148	1,304E-01	13,040%	1,71791E-05	1,497E-03	2,82
0,01037	1,597E-01	15,970%	1,71791E-05	1,656E-03	2,78
0,00958	1,870E-01	18,700%	1,71791E-05	1,792E-03	2,75
0,00899	2,126E-01	21,260%	1,71791E-05	1,911E-03	2,72

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

**Výpočty Příprava roztoků pro realizaci experimentu**

Výpočet $V(\text{CH}_3\text{COOH})$, který je třeba odpipetovat pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{w_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} \cdot \rho_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}}}$$

Po dosazení:

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} = \frac{1 \cdot 0,1 \cdot 60,05}{0,99 \cdot 1,07} = 5,67 \text{ mL} \approx 5,7 \text{ mL}$$

Výpočty stupňů disociace pro různé koncentrace CH_3COOH uvedené žáky do protokolu o měření

Pro názornost měnící se míry disociace a upevnění vztahu pro výpočet stupně disociace lze žáky nechat vypočítat α pro různé koncentrace CH_3COOH . Jako dobrá se jeví škála koncentrací s narůstajícím stupněm zředění kyseliny. Volíme tedy následující molární koncentrace:

1M $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}}}{c_{\text{HAc}}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,756}}{1}} = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-5}} = 4,19 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \underline{\underline{0,42\%}}$$

0,5M $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}}}{c_{\text{HAc}}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,756}}{0,5}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,5}} = \sqrt{3,508 \cdot 10^{-5}} = 5,92 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \underline{\underline{0,59\%}}$$

0,1M $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}}}{c_{\text{HAc}}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,756}}{0,1}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-4}} = 1,324 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \underline{\underline{1,324\%}}$$

0,01M CH₃COOH_(aq)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HAc}}{c_{HAc}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,756}}{0,01}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-3}} = 4,188 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \underline{\underline{4,188\%}}$$

0,001M CH₃COOH_(aq)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HAc}}{c_{HAc}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,756}}{0,001}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,001}} = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-2}} = 1,324 \cdot 10^{-1} \Rightarrow \underline{\underline{13,24\%}}$$

0,0001M CH₃COOH_(aq)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HAc}}{c_{HAc}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,756}}{0,0001}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,0001}} = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-1}} = 4,188 \cdot 10^{-1} \Rightarrow \underline{\underline{41,88\%}}$$

Závěr V laboratorním cvičení si žáci ověřili znalosti o chování slabých kyselin ve vodných roztocích. Jednak z naměřené závislosti a jednak z výpočtu je jednoznačně patrný růst elektrolytické disociace slabých kyselin v závislosti na stupni zředění. Teoreticky lze vyslovit závěr, že při vysokém stupni zředění by se i slabá kyselina chovala jako silná, tedy 100% disociující. Stejná závislost by samozřejmě platila i pro slabé zásady. I tu by bylo možné stejným způsobem ověřit. Jako ideální pro tuto modifikaci laboratorní práce se jeví snadno dostupný amoniak NH_{3(aq)}, který patří mezi slabé zásady.

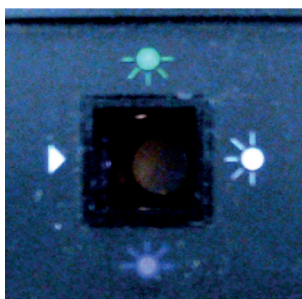
Práce se spektrometrem SpectroVis Plus Vernier

Aleš Mareček

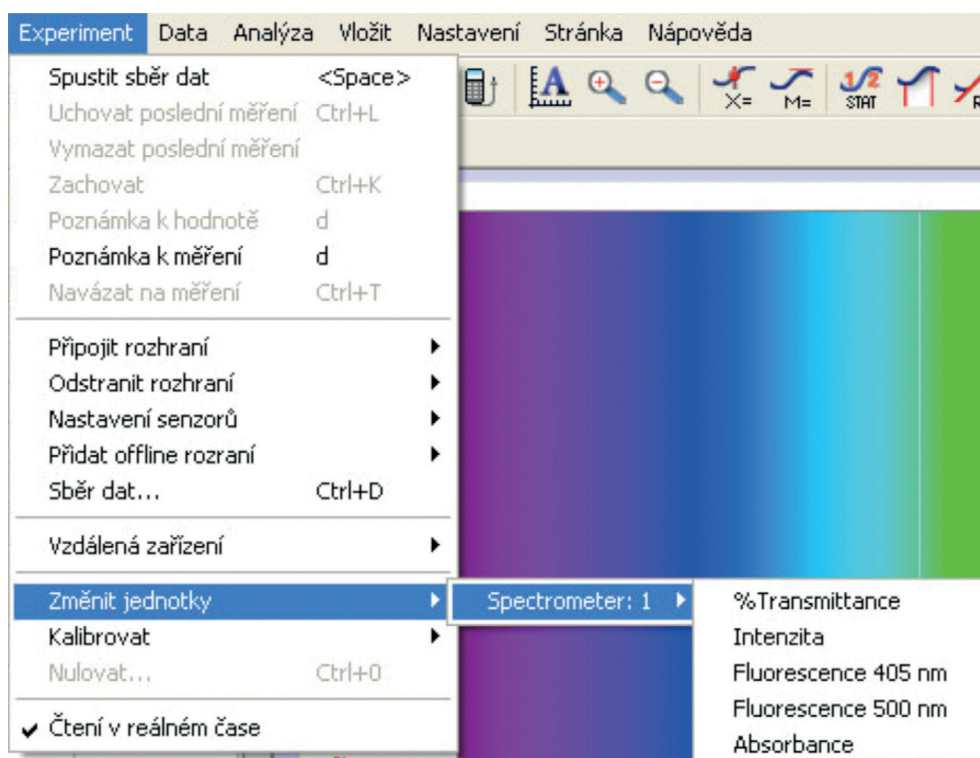
Měřené veličiny **Přístroj SpectroVis Plus** umožní studovat viditelnou část spektra a část blízké infračervené oblasti. Lze analyzovat jak světlo vysílané externím zdrojem, tak absorpenci, transmittanci či fluorescenci.

Pro měření připojíme spektrometr k počítači pomocí USB portu. Po spuštění programu Logger Pro provedeme nastavení parametrů měření.

Ke studiu záření vysílaného externím zdrojem je třeba použít optický kabel Spectrovis Optical Fiber Vernier, který je možno ke spektrometru dokoupit. Optický kabel se připojuje do otvoru pro kyvety tak, aby trojúhelníček na optickém vláknu ukazoval na trojúhelníček na spektrometru. V menu **Experiment**→**Změnit jednotky**→**Spektrometr 1** je pak třeba zvolit položku **Intenzita**.



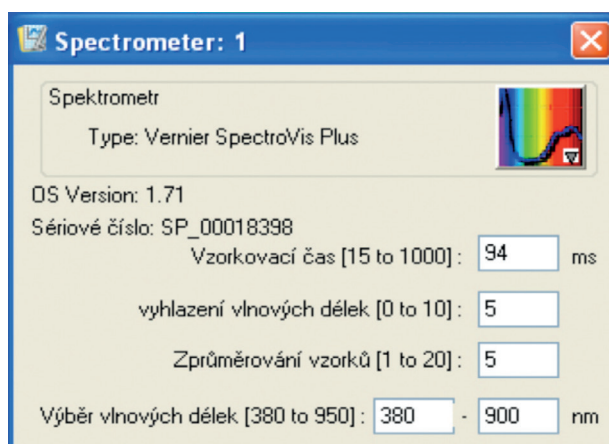
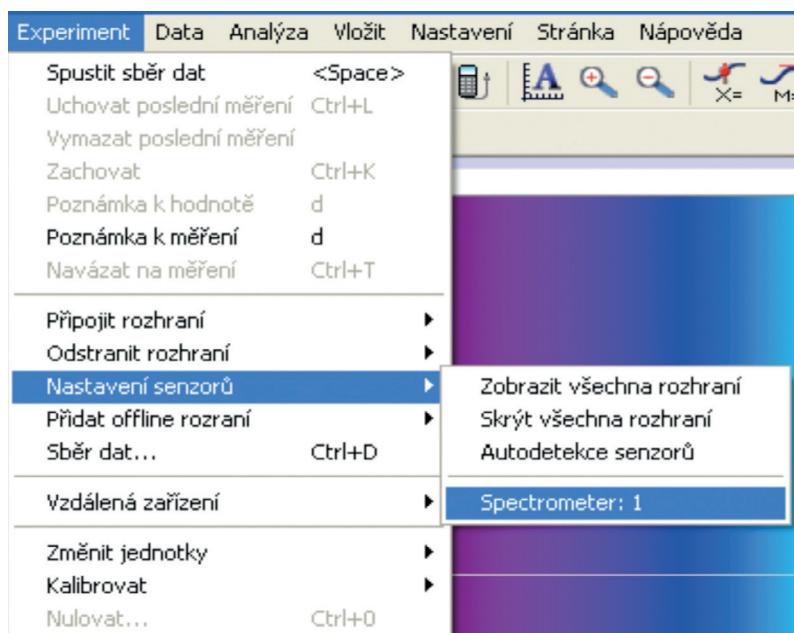
Zkoumáme-li absorpenci nebo transmittanci, budeme místo optického kabelu potřebovat kyvetu dodávané jako příslušenství spektrometru. Vkládáme je do otvoru pro kyvetu tak, aby jejich hladká strana směřovala proti trojúhelníčku na spektrometru. Pro měření fluorescenčního spektra je třeba kyvetu natočit hladkou stranou kolmo na trojúhelníček (tedy pootočit o 90°). Pro každé ze zvolených měření je třeba v menu **Experiment**→**Změnit jednotky**→**Spektrometr 1** vybrat odpovídající veličinu.



Práce se spektrometrem SpectroVis Plus Vernier

 úloha
 11

Základní nastavení Po připojení přístroje zvolíme v základní nabídce **Experiment** → **Nastavení senzorů** a vybereme položku **Spektrometr 1**. Na dalším panelu můžeme nastavit hodnoty: **Vzorkovací čas**, **Vyhlazení vlnových délek**, **Zprůměrování vzorků**, **Výběr vlnových délek**.



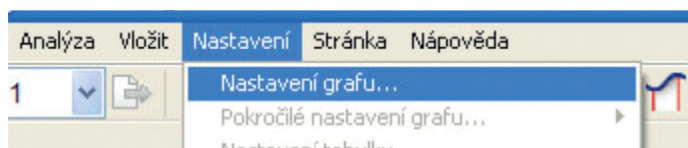
Vzorkovací čas si spektrometr upraví při kalibraci, ale je možno jej i měnit. Pro měření spekter i kalibračních křivek je dobré ponechat automatickou volbu vzorkovacího času na spektrometru.

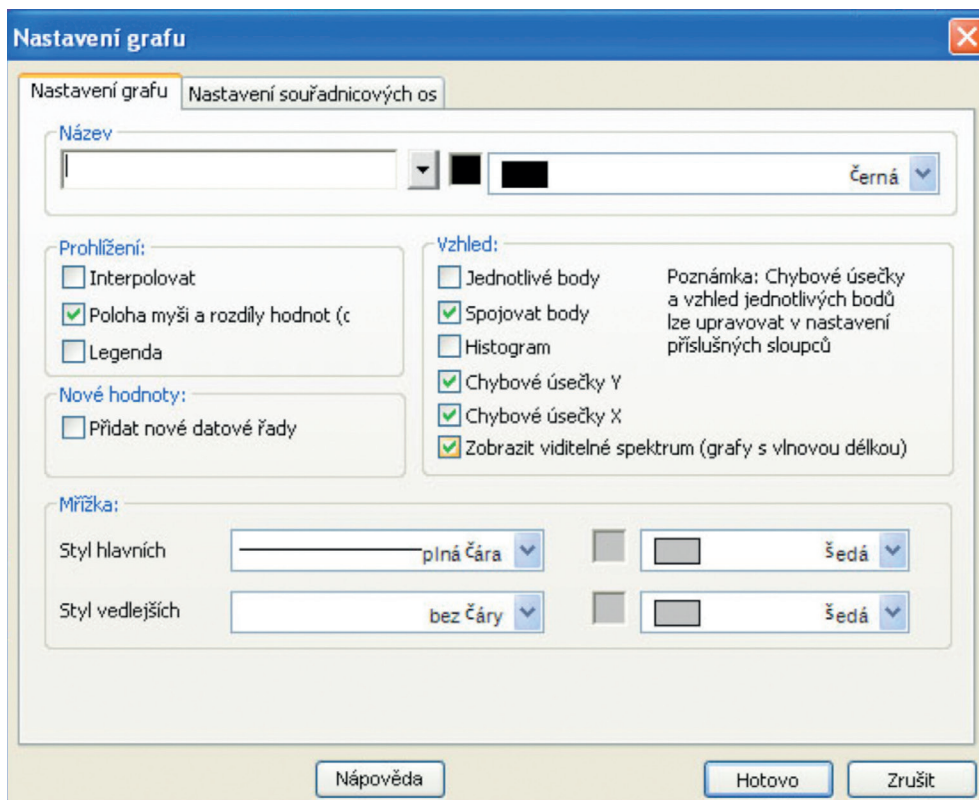
Vyhlazení vlnových délek – pro měření spekter i kalibrační křivky je vhodné volit hodnotu 5.

Zprůměrování vzorků při měření kalibračních křivek nastavíme na hodnotu v rozmezí 5 až 10. Při nižších hodnotách dochází k většímu kolísání hodnot absorbance, vysoké hodnoty prodlužují dobu měření.

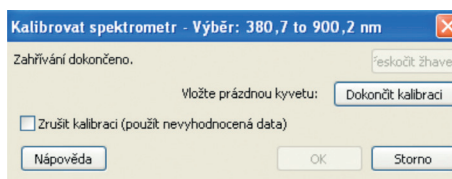
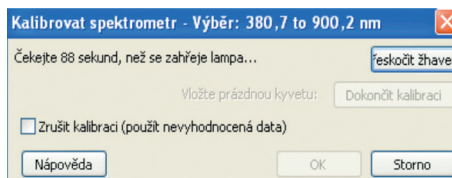
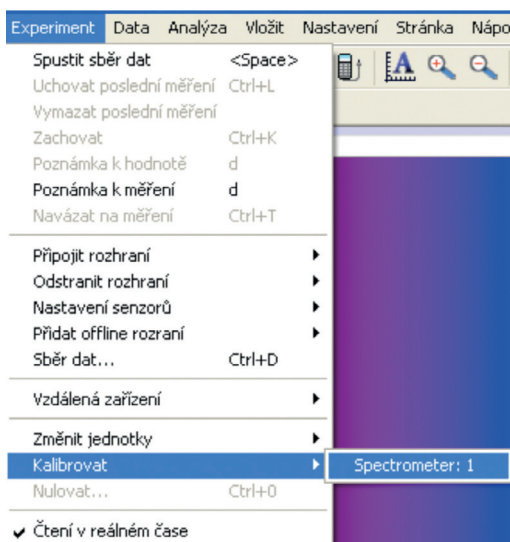
Výběr vlnových délek je možné měnit podle sledované oblasti. Většinou měříme v celém rozsahu.

Vzhledem k tomu, že spektra slouží pro výuku, je dobré ponechat v pozadí grafu barevnou škálu (možno změnit v menu **Nastavení** → **Nastavení grafu**, zaškrtnací políčko **Zobrazit viditelné spektrum**). Žáci vidí barvu absorbovanou a barvu vzorku.





Kalibrace spektrometru V nabídce **Experiment** zvolíme **Kalibrovat** a vyčkáme zahřátí lampy. Pak vložíme kyvetu s vodou a stiskneme tlačítko **Dokončit kalibraci**. Pokyny nás sice nabádají ke vložení prázdné kyvety, ale měříme-li vodné roztoky, je třeba kalibrovat proti vodě. Přístroj vlastní kalibraci provede a zpřístupní nám tlačítko **OK**, kterým kalibrace končí.

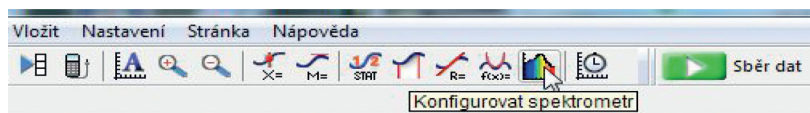


Měření kalibrační křivky

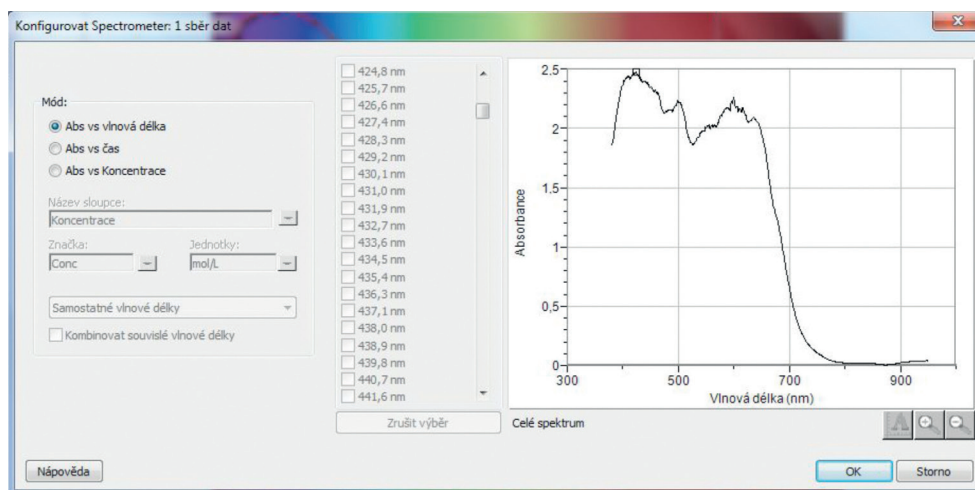
Typickou úlohou ve spektroskopii je stanovení koncentrace známé chemické látky v roztoku na základě absorbance nebo transmittance. K tomu je nutno získat kalibrační křivku čili závislost absorbance na koncentraci.

1. Připravíme několik roztoků měřené látky v různých známých koncentracích.
2. Změříme spektrum jednoho vzorku. Po ukončení sběru dat stiskneme tlačítko **Konfigurovat spektrometr**.

Práce se spektrometrem SpectroVis Plus Vernier



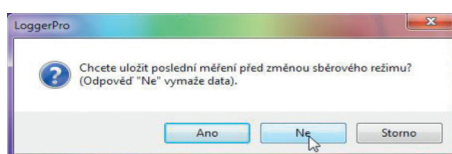
3. Zobrazí se spektrum měřené látky. V nabídce na levé straně okna zatrhneme **Abs vs Koncentrace**.



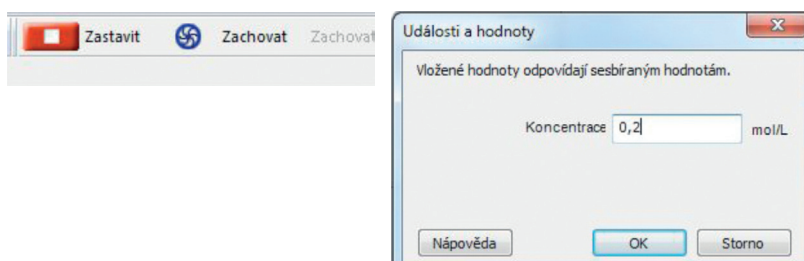
Fotometr vypíše několik vlnových délek, při nichž je absorpce nejvýraznější. Označena je vlnová délka s maximální absorbancí, při které bude fotometr měřit automaticky. Zatržením jiného políčka na levé straně nabídky vlnových délek však můžeme zvolit i vlnovou délku jinou.

Pozn.: Je dobré si před laboratorní práci proměřit spektra několika různě koncentrovaných roztoků zkoumané látky a nechat si přístrojem nabídnout vlnovou délku měření. Často se mohou automaticky nabízené vlnové délky pro různé koncentrace lišit. V tomto případě proměříme vzorky pro kalibrační křivku na všech navržených vlnových délkách. Pro další měření, které budou provádět žáci, použijeme (se zdůvodněním) vlnovou délku, na které kalibrační křivka nejlépe spojuje naměřené hodnoty absorbance. V některých případech bude nejlépe vyhovovat vlnová délka, kterou jsme naměřili při vysoké koncentraci roztoku. Po volbě vhodné vlnové délky stiskneme tlačítko **OK**.

4. Následuje dotaz na uložení dat před započítáním režimu sběru dat. Zvolíme **Ne**.



5. Kliknutím na **Sběr dat** zahájíme měření.
6. Jakmile přístroj změří absorbanci v první kyvetě, stiskneme tlačítko **Zachovat** a do okna, které se objeví, zapíšeme hodnotu koncentrace měřeného roztoku. Po stisknutí **OK** můžeme vložit další vzorek a měření opakovat.

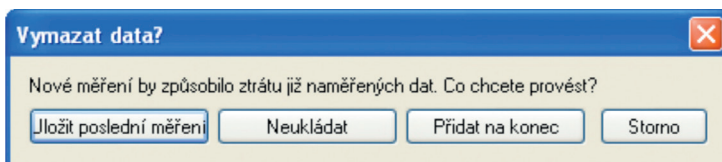


- Po proměření posledního vzorku stiskneme tlačítko **Zastavit**. Získanými body proložíme přímkou (tlačítko **Proložit přímkou**) a kalibrační křivka je hotova.

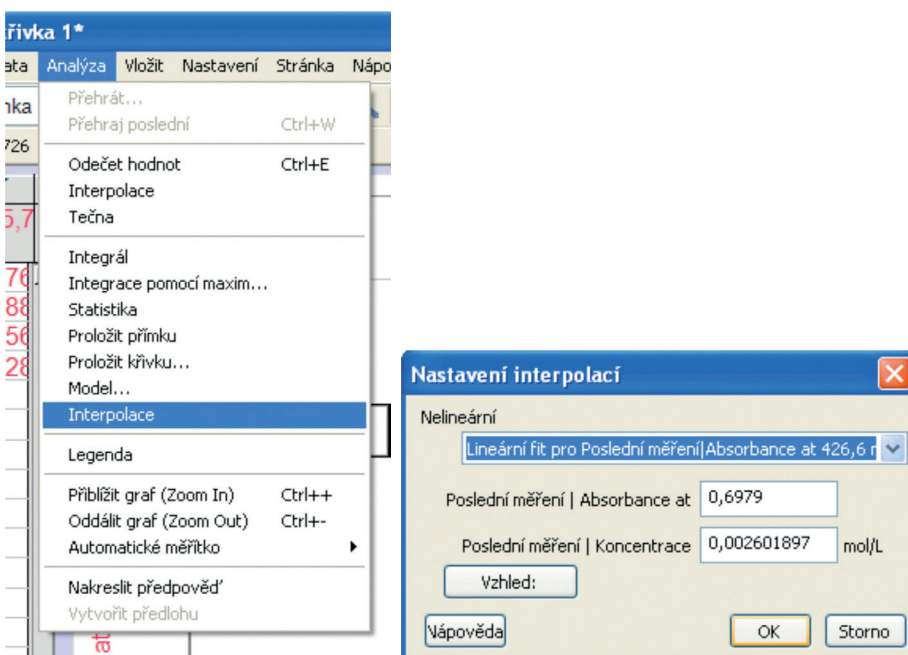


**Stanovení
koncentrace
neznámých
vzorků**

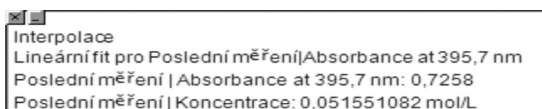
- Po vložení kyvety s roztokem o neznámé koncentraci stiskneme opět tlačítko **Sběr dat**. Objeví se nabídka, z níž zvolíme **Přidat na konec**.



- Poté, co se v grafu objeví bod, který přísluší měřenému vzorku, zadáme v menu **Analyza** povel **Interpolace** (pozor! **spodním tlačítkem** – jsou tam dvě). Program zobrazí okno s údajem o koncentraci.

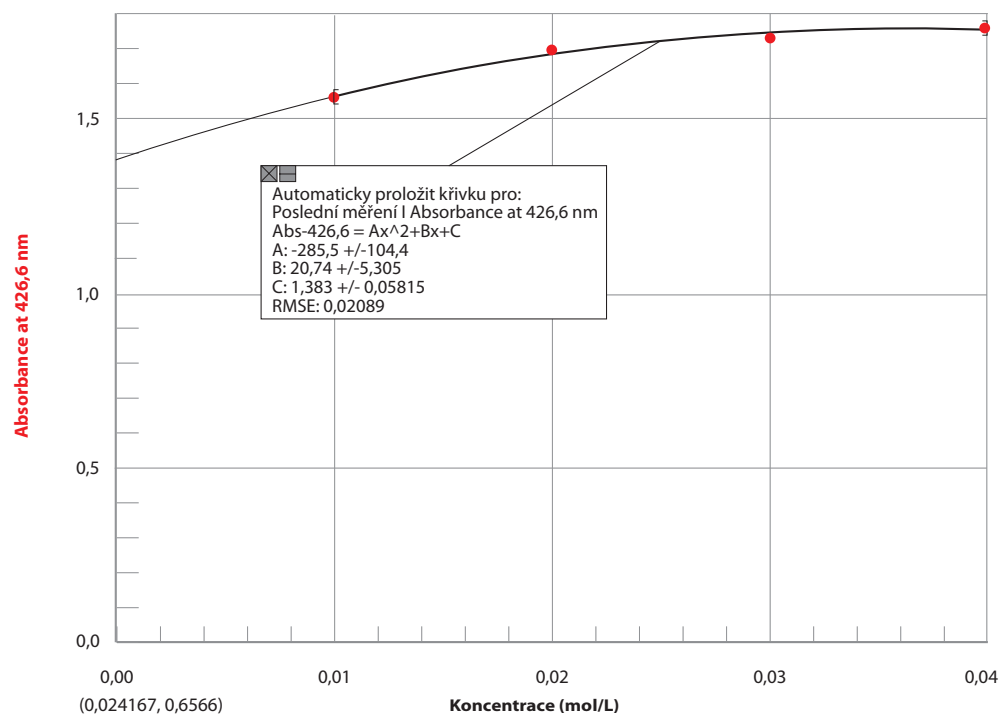
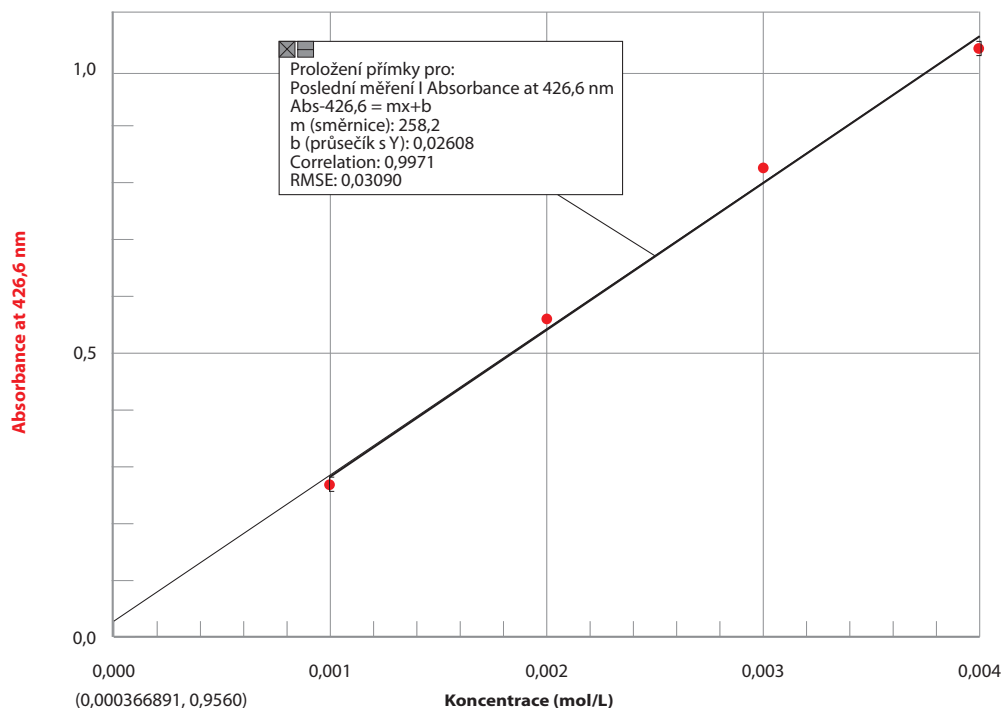


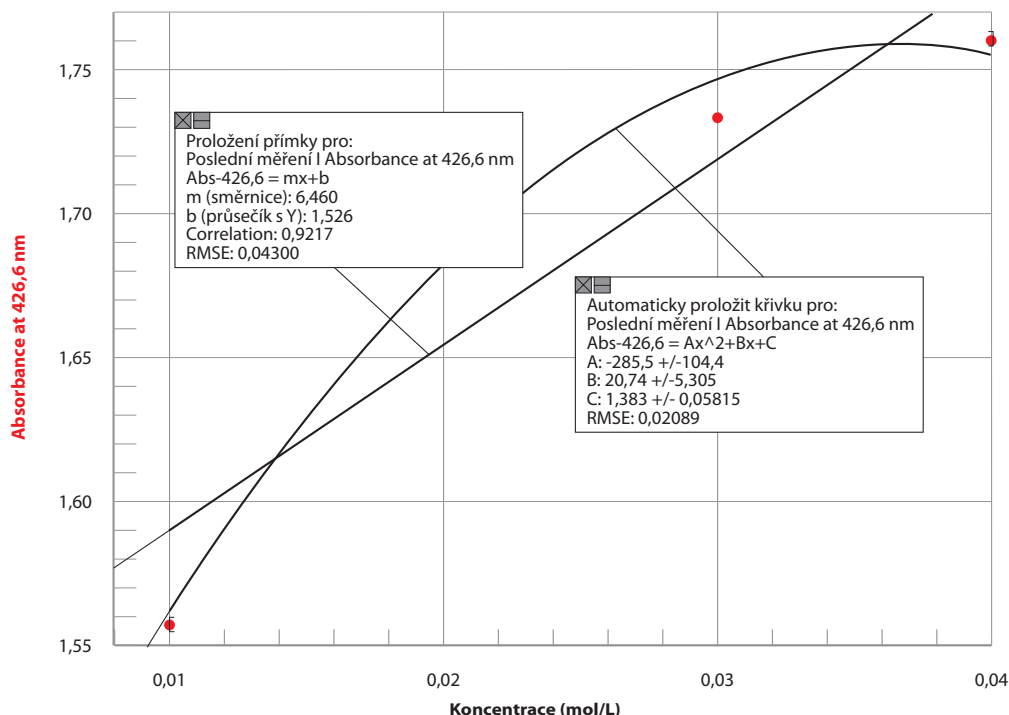
- Po stisknutí tlačítka **OK** panel zmizí a až po zastavení měření se v grafu objeví zjištěný údaj o koncentraci.



- Pro měření koncentračních závislostí, u kterých očekáváme kvantitativní výsledek (stanovení koncentrace), je třeba volit koncentrační rozpětí, pro které nebude (alespoň ne o velkou hodnotu) absorbance přesahovat hodnotu 1 – porovnejte následující obrázky.

Práce se spektrometrem SpectroVis Plus Vernier

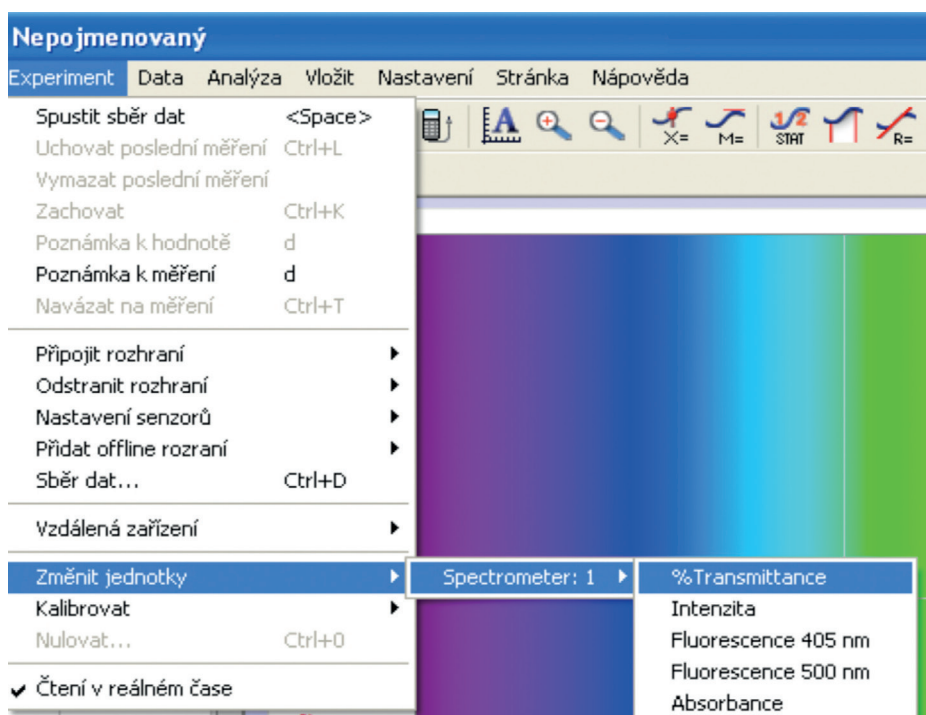




Absorbance vyšších koncentrací neodpovídá přesně Lambert-Beerovu zákonu.

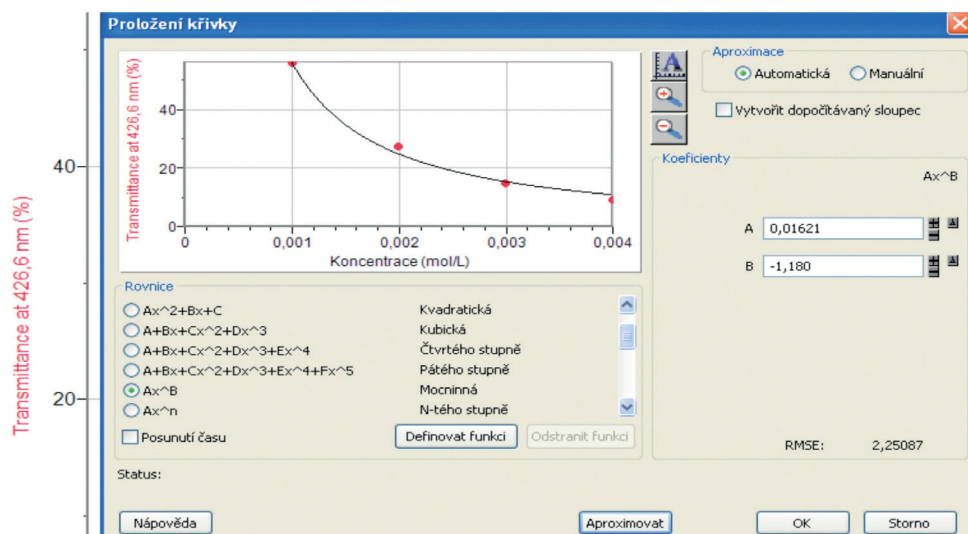
Vlastní měření proto budeme většinou provádět pro velmi nízké koncentrace. To je výhodné z hlediska finančních nákladů, ale i proto, že můžeme žáky nechat pracovat s látkami, jako je například chroman a dichroman. Roztok pro následné ředění by však v těchto případech měl připravit učitel.

Měření transmittance Přístroj je možné využít i pro měření transmittance. Pro měření volíme **Experiment** → **Změnit jednotky** → **Spektrometr 1** → **%Transmittance**. Po proměření vzorků (stejným způsobem jako u kalibrační křivky pro absorbanci) je nutno proložit naměřenými hodnotami křivku (ikona **Proložit křivku**). Kalibrační křivka závislosti transmittance na koncentraci není lineární.



Práce se spektrometrem SpectroVis Plus Vernier

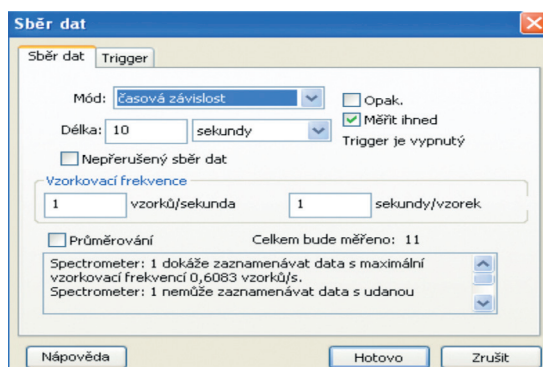
Pokud jsou koncentrace přesně připraveny, bude vyhovovat proložení nejlépe funkce **Mocinná**.



Měření neznámé koncentrace pak provádíme stejným způsobem jako při měření absorpance. Je dobré nechat žáky proměřit obě závislosti a nechat je porovnat hodnoty získané při měření kalibrační křivky pro závislost absorpance na koncentraci a transmittance v závislosti na koncentraci roztoku.

Při měření je možno zadávat místo molární koncentrace v *mol/l* například i koncentraci v *g/l* – viz ikona **Konfigurovat spektrometr** .

Sledování průběhu reakce Na spektrometru je možno měřit i absorpanci (transmittanci) v závislosti na délce průběhu reakce (tedy na čase). V hlavní nabídce zvolíme po nasnímání spektra **Experiment** → **Sběr dat** a v okně, které se otevře, **Mód časová závislost**. Parametry nastavujeme podle délky průběhu měřené reakce.



Kopírování spektra Ke kopírování naměřených spekter do výukových materiálů postačí kliknout do spektra a použít klávesovou zkratku **Ctrl + C**. Pro vložení do pořizovaného materiálu pak zkratku **Ctrl + V**.

Katalýza a autokatalýza

Aleš Mareček

Výstup RVP: žák si při sledování pokusů ověří obsah pojmů katalyzátor a reaktant a katalýza a autokatalýza

Klíčová slova: katalyzátor, reaktant, katalýza, autokatalýza

Příprava na hodinu

Doba na přípravu:

10 min

Doba na provedení:

20 min

Obtížnost:

střední

Pomůcky **Chemikálie:** manganistan draselný, síran manganatý, šťavelan vápenatý nebo kyselina šťavelová, kyselina sírová, peroxid vodíku, oxid manganičitý, chlorečnan draselný,

Sklo a další vybavení: Petriho miska, zkumavky, 4 kádinky, laboratorní stojan a držáky, skelná vata, miska s pískem, plech, brambora, cukr, špejle, kahan, suché listy,

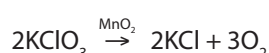
Přístroje: fotometr SpectroVis Plus, počítač, dataprojektor, zpětný projektor

Poznámky pro učitele

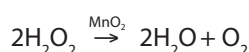
K objasnění pojmů katalyzátor a katalýza dochází poprvé v osmé třídě základní školy nebo v sekundě víceletého gymnázia. K těmto pojmům se výuka opětně vrací v prvním ročníku čtyřletého či v kvintě víceletého gymnázia, kdy je jim věnována největší časová dotace. Na pojem katalýza se však naráží velmi často i ve výuce anorganické a organické chemie i biochemie. Návrh výuky je zaměřen právě na základní výklad tohoto pojmu.

Po probrání pojmů katalyzátor, katalýza a jejich objasnění ve spojitosti s reakční koordinátou je možno k praktickému doložení těchto pojmů použít například následující pokusy (je pochopitelně možno volit i opačný postup a zmíněné pokusy použít naopak k vyvození pojmu katalyzátor a katalýza).

1. Chlorečnan draselný se rozkládá za uvolňování kyslíku. Provedeme následující pokus: ve zkumavce vytvoříme asi 1 cm silnou vrstvu chlorečnanu draselného. Do druhé zkumavky nasypeme stejné množství směsi chlorečnanu draselného, který jsme předtím promísili s malým množstvím (na špičku špachtle) oxidu manganičitého. Do poloviny zkumavky zasuneme kousek skelné vaty (vata nesmí být příliš napěchovaná, aby nebránila prostupu kyslíku). Obě zkumavky současně zahřejeme kahanem. Žhnoucí špejli prokážeme, že chlorečnan promísený s oxidem manganičitým se rozkládá snadněji. Katalytický rozklad popisuje následující rovnice:



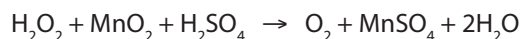
2. Spálíme několik suchých listů stromu (případně trochu sena). Jednu lžičku pískového cukru nyní promísíme s popelem z listů a dokonale rozetřeme. Cukr nasypeme na nehořlavou podložku. Druhou lžičku cukru rozetřeme bez popela a rovněž nasypeme na nehořlavou podložku. Postupně se obě hromádky pokusíme zapálit plamenem kahanu. Cukr s popelem začne, díky katalytickému působení popela, hořet.
3. Nakrájíme několik plátků brambory a vložíme je do Petriho misky, kterou umístíme na zpětný projektor. Plátky brambory převrstvíme 10% roztokem peroxidu vodíku. Rozklad peroxidu vodíku probíhá díky působení enzymu (biokatalyzátoru) peroxidázy, kterou brambory obsahují.
4. Pro pokus, kterým lze dokumentovat rozdíl mezi reaktantem a katalyzátorem, je možno využít reakci rozkladu peroxidu vodíku za katalytického působení oxidu manganičitého.
Do dvou kádinek nalijeme po 40 cm³ 10% roztoku peroxidu vodíku a k oběma roztokům přisypeme malé množství (na špičku špachtle) oxidu manganičitého. Žhnoucí špejli prokážeme unikající kyslík. Průběh reakce popisuje rovnice:



Katalýza a autokatalýza

Peroxid vodíku při této reakci podléhá disproportionaci. Žáky upozorníme, že se množství oxidu manganického nezměňuje.

Po chvíli do jedné z kádinek přilijeme 5 cm³ 50% roztoku kyseliny sírové. Po ukončení vývoje kyslíku upozorníme žáky, že oxid manganitý již v této kádince není možné pozorovat. V sousední kádince (bez kyseliny) reakce stále probíhá. Pokud do kádinky s kyselinou přidáme další oxid manganitý, reakce se opět na chvíli rozběhne. Nyní vystihuje průběh reakce rovnice:



Oxid manganitý se z katalyzátoru změnil v reaktant (v oxidační činidlo). Peroxid vodíku nyní vystupuje jako činidlo redukční.

Pro dokumentaci autokatalýzy je vhodné použít reakci manganistanu draselného se šťavelanem vápenatým, která je autokatalyzována manganatými ionty vznikajícími v průběhu reakce:



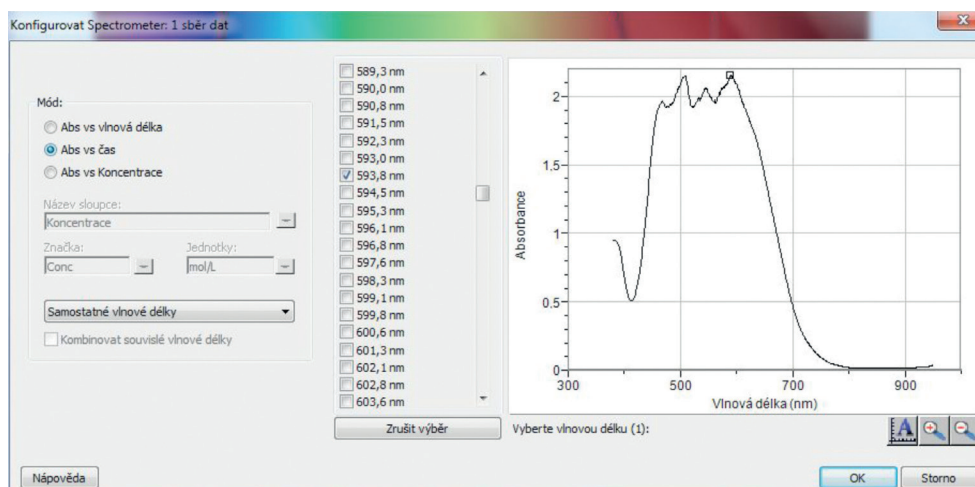
Velmi efektivní je tuto reakci dokumentovat na základě měření časové závislosti změny absorbance roztoku manganistanu draselného.

Přibližně 0,25 g šťavelanu vápenatého spláchneme do kádinky malým množstvím vody tak, aby objem soustavy byl 25–30 cm³. Pak přidáme 4,5 cm³ koncentrované kyseliny sírové. Soustavu po ředění vychladíme ve studené vodě. Do odměrného válečku naměříme 19 cm³ 0,02 M roztoku manganistanu draselného (soustava je upravena tak, aby byl šťavelan vápenatý ve značném přebytku, a došlo tak jednoznačně k odbarvení roztoku).

Pro druhý pokus připravíme soustavu stejným způsobem. Navíc si připravíme roztok manganaté soli. Pokud jej nemáme, je možno si ho připravit reakcí koncentrovanějšího roztoku manganistanu draselného se šťavelanem vápenatým v kyselém prostředí. Příprava koncentrovanějšího roztoku manganatých iontů je nutná, protože jej bude nutno přidat kapátkem přímo do kyvety umístěné ve fotometru.

Počítač podporující pokus musí být připojen současně k fotometru i dataprojektoru.

Pro měření nastavíme na nasnímaném spektru manganistanu draselného parametry **Mód: Abs vs čas; vlnová délka 593,8 nm**



V hlavní nabídce **Experiment** → **Sběr dat** pak volíme parametry **Mód – Časová závislost; Délka – 200 s**; zatrhneme **Měřit ihned**; **Vzorkovací frekvence – 1 vzorků/sekunda**.

Sběr dat

Trigger

Mód: časová závislost ☐ Opak.

Délka: 200 sekundy ☒ Měřit ihned

Trigger je vypnutý

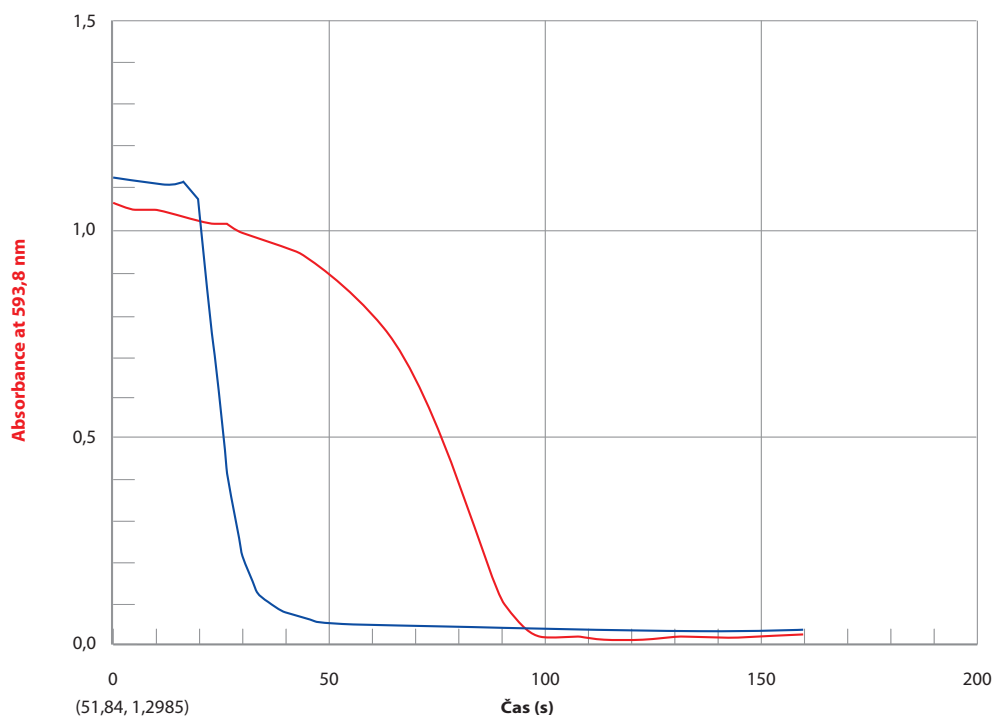
☐ Nepřerušovaný sběr dat

Vzorkovací frekvence

1 vzorků/sekunda 1 sekundy/vzorek

Smíchání manganistanu s roztokem šťavelanu provedeme těsně před odebráním vzorku a zahájením sběru dat. Kyvetu vložíme do cely fotometru a zahájíme sběr dat. Kádinku se zbytkem vzorku postavíme tak, aby žáci mohli současně sledovat vykreslování závislosti absorpance na čase a změnu barvy soustavy. Pak se připravíme na měření druhého vzorku. V hlavní nabídce vybereme **Experiment** a zde volbu **Uchovat poslední měření** (klávesová zkratka **Ctrl + L**). Kyvetu naplníme tak, aby v ní zůstal volný přibližně 1 cm. Vzorek necháme chvíli měřit a pak přistříkneme z kapátka, které je třeba ponořit do měřeného vzorku, roztok manganatých iontů. Je patrná okamžitá odezva soustavy.

Červená křivka znázorňuje průběh reakce s pomalým nárůstem koncentrace manganatých iontů. Na modré křivce je patrné prudké zvýšení průběhu reakce po přidavku manganatých iontů.



Anorganická chemie – Komplexní sloučeniny

Hmota a záření

Aleš Mareček

Výstup RVP: 1. prohloubení znalostí z oblasti komplexních sloučenin
2. propojení informací z chemie (komplexní sloučeniny)
s fyzikou (světlo, absorpce záření, barevnost látek)

Klíčová slova: bílé světlo, transmitance, absorbance, spektrum

Příprava na hodinu

Doba na přípravu:

10 min

Doba na provedení:

30 min

Obtížnost:

střední

Úkol Seznámit žáky s účinky záření z oblasti viditelného světla na komplexní sloučeniny a na sloučeniny s konjugovaným systémem dvojných vazeb.

Pomůcky **Chemikálie:** síran měďnatý, síran nikelnatý, chroman draselný, dichroman draselný, manganistan draselný (případně jiné barevné sloučeniny přechodných kovů), amoniak, roztok kyseliny sírové, roztok hydroxidu sodného, methyloaranž, methylčerveň (případně jiné indikátory), destilovaná voda

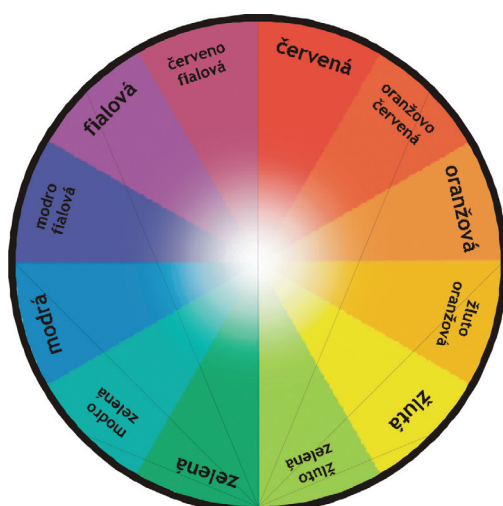
Sklo: kádinky, skleněné tyčinky, chemické lžičky

Přístroje: fotometr **SpectroVis** Plus s příslušenstvím, počítač s programem Logger Pro, dataprojektor

Text pro výkladovou hodinu *Následující text je možno poskytnout jako studijní materiál žákům.*

Zemský povrch je vystaven působení záření nejrůznějších vlnových délek (a tedy i energií). Hmota na přítomnost záření reaguje. Věnujme se nyní tomuto problému podrobněji. Hmota se skládá z molekul a ty jsou tvořeny z atomů. Je třeba si uvědomit, že molekuly nejsou rigidní útvary, ale že jsou schopny z okolí přijímat a do okolí uvolňovat energii ve formě elektromagnetického záření. Záření rozdílných vlnových délek, a tedy i různých energií, vyvolává u hmotných částic odezvy, které jsou závislé na energii absorbovaného záření. Například absorpce infračerveného záření působí časově proměnné změny valenčních úhlů, radiofrekvenční vlny mohou být, v součinnosti s magnetickým polem, kterému je měřený vzorek současně vystaven, absorbovány jádru některých atomů (hovoříme o jaderné magnetické rezonanci) a podobně. Energie záření z oblasti vlnových délek viditelného světla umožňuje přechody elektronů mezi různými energetickými hladinami. A právě touto (z hlediska rozsahu vlnových délek velmi úzkou) oblastí se budeme zabývat podrobněji.

Je všeobecně známo, že se bílé světlo při průchodu hranolem rozkládá na barevné spektrum.



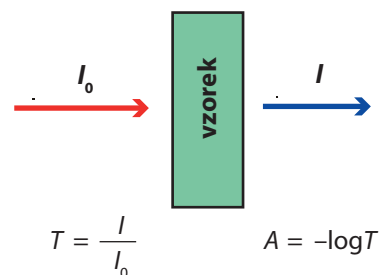
Hmota a záření

Důsledkem absorpce záření v oblasti viditelného světla je barevnost látek. Pokud látka absorbuje záření určité vlnové délky a ta pak v procházejícím (nebo odraženém) záření chybí, jeví se nám v barvě doplňkové. Doplňková barva vzniká složením zbývajících barev spektra viditelné oblasti a v barevném kruhu se nachází proti barvě absorbované. Pokud například roztok síranu měďnatého absorbuje záření oranžové barvy, jeví se nám jako modrý.

Následující tabulka obsahuje vlnové délky absorbovaného záření, jeho barvu a doplňkovou barvu, v níž vnímáme vzorek.

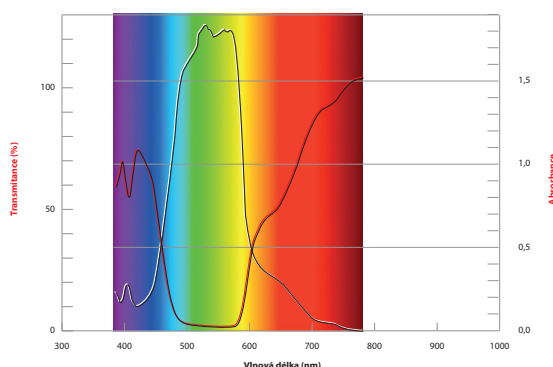
Absorbované záření (nm)	Barva absorbovaného záření	Barva doplňková (barva roztoku)
400 – 435	fialová	žlutozelená
435 – 480	modrá	žlutá
480 – 490	zelenomodrá	oranžová
490 – 500	modrozelená	červenooranžová
500 – 560	zelená	purpurová
560 – 580	zelenožlutá	fialová
580 – 595	žlutooranžová	modrá
595 – 610	červenooranžová	zelenomodrá
610 – 760	červená	modrozelená

Absorpci záření je možno i měřit. Dopadající záření má intenzitu I_0 a záření, které projde vzorkem, I . Poměr intenzit dopadajícího a prošlého záření se nazývá propustnost neboli **transmittance**. Její záporně vzatý logaritmus je pak **absorbance**. Obě veličiny jsou funkcí vlnové délky. **Transmittance** T je bezrozměrná veličina a nabývá hodnot od 0 do 1. Hodnotu $T = 1$ má vzorek, který je pro záření zcela propustný (tedy neabsorbuje), hodnotu $T = 0$ má naopak vzorek, který je pro záření naprosto nepropustný. **Absorbance** A je rovněž bezrozměrná veličina. Nabývá hodnot od 0 do ∞ . $A = 0$ má vzorek, který neabsorbuje záření v dané oblasti vlnových délek. $A = \infty$ má vzorek, který absorbuje veškeré záření dané vlnové délky.



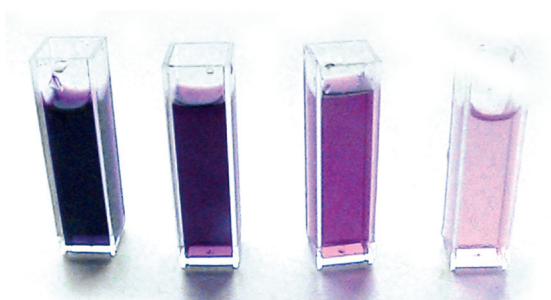
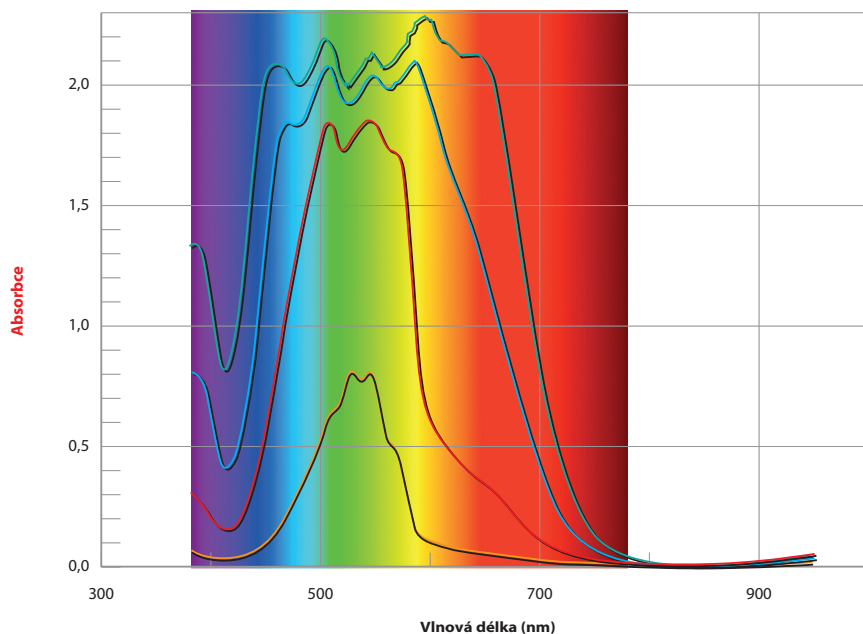
Transmittance i absorbance jsou funkcí vlnové délky. Graf závislosti těchto veličin na vlnové délce se nazývá **spektrum**. Jako příklad si lze uvést spektrum roztoku manganistanu draselného.

Hodnoty transmittance i absorbance závisí na koncentraci roztoku a tloušťce vrstvy, kterou záření prochází. Tuto závislost vyjadřuje Lambert-Beerův zákon



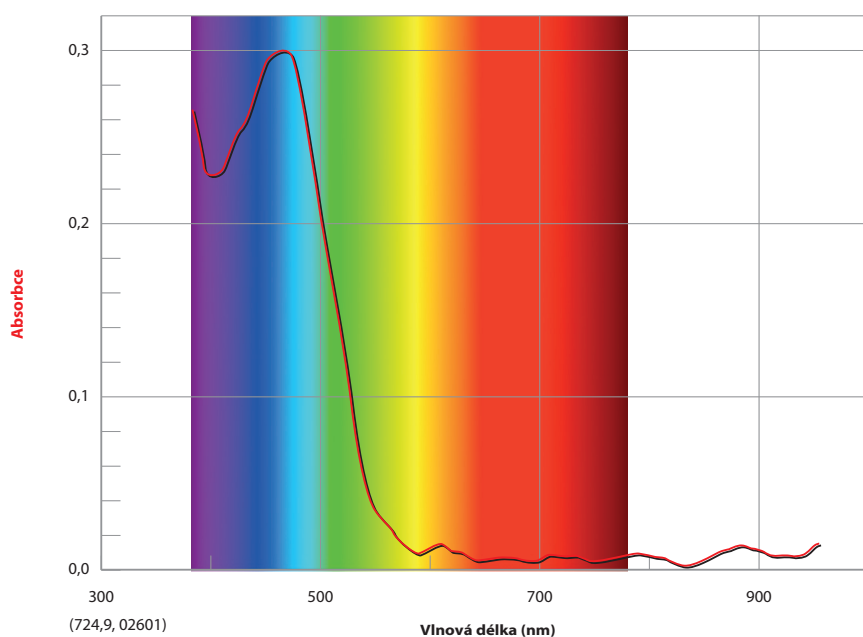
$$A = c \cdot l \cdot \epsilon$$

kde c je koncentrace látky v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; l je délka vrstvy v cm; ϵ je molární absorpční koeficient, který je charakteristický pro měřenou látku a pro zvolenou vlnovou délku je konstantní (jeho rozměr je $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$).

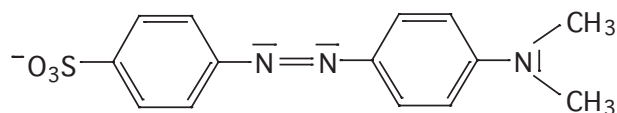
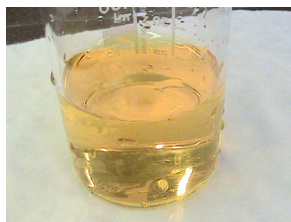


Na obrázku jsou spektra různě koncentrovaného roztoku manganistanu draselného. Druhý parametr, tedy tloušťka vrstvy, je většinou řešen užíváním kyvet s tloušťkou vrstvy kapaliny 1 cm. V řadě případů je možné porovnat absorbanci v závislosti na koncentraci i vizuálně.

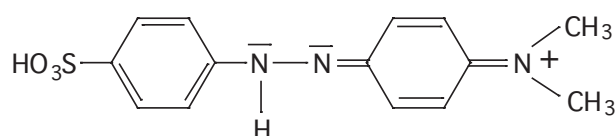
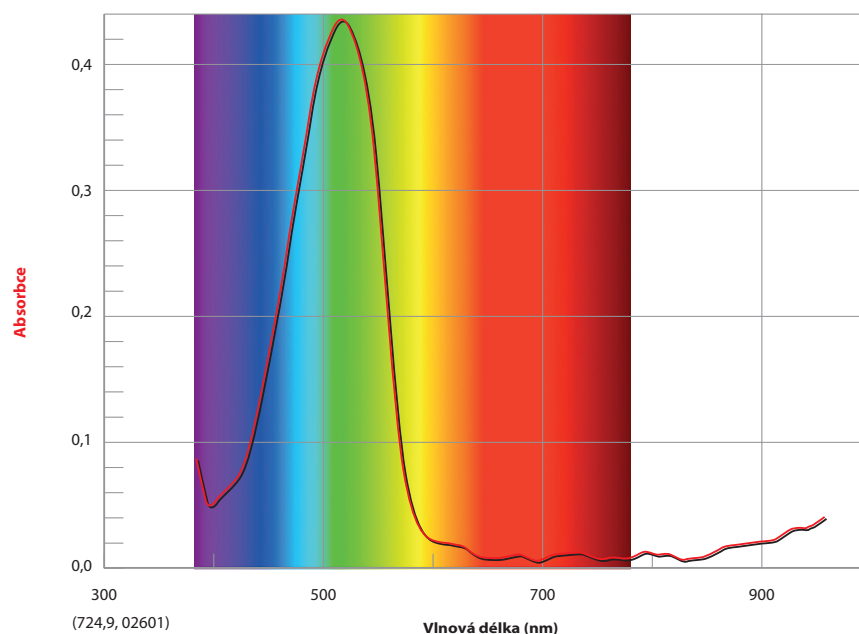
Schopnost absorbovat záření z oblasti vlnových délek viditelného světla má řada sloučenin přechodných kovů (z nichž většina náleží do oblasti sloučenin komplexních).



Hmota a záření



Schopnost absorbovat v oblasti viditelného světla mají i látky s rozsáhlejším systémem konjugovaných dvojných vazeb. Do této skupiny látek patří například nejrůznější rostlinná barviva a také acidobazické indikátory, které obsahují skupiny schopné reagovat na změnu pH. Příkladem takového indikátoru je methyloranž. V alkalické oblasti se vyskytuje v podobě anionu a v kyselé zase v podobě kationu. V souvislosti s touto změnou dochází i k jinému rozložení delokalizovaného π -elektronového systému, a tak i ke změně oblasti absorpce viditelného záření. Na následujících obrázcích je barva, spektrum a vzorec methyloranže v alkalické a následně kyselé oblasti.



Barevnost chemických látek

Aleš Mareček

Výstup RVP: žák se na základě vlastního pozorování seznámí s příčinami barevnosti chemických sloučenin; v průběhu práce získá základní informace o moderních metodách chemického výzkumu.

Klíčová slova: intenzita záření, absorbance, transmitance, spektrum, absorbovaná a doplňková barva.

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

10 min

Doba na provedení:

90 min

Obtížnost:

střední

Úkol Seznámit se s příčinami barevnosti látek a se základy práce s fotometrem.

1. připojení a kalibrace fotometru
2. příprava vzorků pro měření
3. měření vzorků

Pomůcky **Přírodniny:** listy stromů a pokojových rostlin, listy červeného zelí, červená nebo oranžová paprika, mražený špenát

Chemikálie: 0,05 M roztok kyseliny sírové; 1 M roztok hydroxidu sodného; manganistan draselný, ethanol

Sklo pro jedno pracovní místo pracující s roztokem manganistanu draselného: byreta, odměrná baňka s objemem 100 cm³, 4 ks odměrných baněk o objemu 50 cm³

Sklo pro jedno pracovní místo pracující s přírodními: 3 ks třecích misek s tlouky, 6 ks kádinek, 3 ks filtračních nálevek, 3 ks stojanů, 3 ks filtračních kruhů, filtrační papír

Další vybavení: Spektrometr SpectroVis Plus, kyvety, počítač s programem Logger Pro

**Teoretický
úvod**



Látky, které absorbují záření v oblasti vlnových délek viditelného světla, se nám jeví v doplňkové barvě k té, kterou absorbují.

O barvě a barvě k ní doplňkové nás informuje obrázek. Barva, v níž se nám látka jeví, leží vždy na opačné straně kruhu než barva pohlceného záření. Pokud látka absorbuje například záření v oblasti vlnových délek červeného světla, jeví se nám jako zelená; pokud naopak absorbuje v oblasti vlnových délek světla zeleného, jeví se nám jako červená.

Vzorek je schopen pohltit větší nebo menší „množství“ dopadajícího záření. Tento jev je ovlivněn jednak samot-

ným vzorkem, ale také jeho koncentrací a tloušťkou vrstvy, kterou dopadající záření prochází (tloušťka vrstvy je v našem případě eliminována jednotkovou délkou kyvety).

„Množství“ dopadajícího záření charakterizuje veličina označovaná jako intenzita. **Intenzitu** záření dopadajícího na vzorek označíme jako I_0 a intenzitu záření, které vzorkem prošlo, jako I . Poměr intenzit prošlého a dopadajícího záření označíme jako propustnost neboli **transmitanci** T .

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Transmitance se v některých případech uvádí v procentech. Pro toto vyjádření je třeba hodnotu T získanou jako podíl intenzit dopadajícího a prošlého záření vynásobit 100.

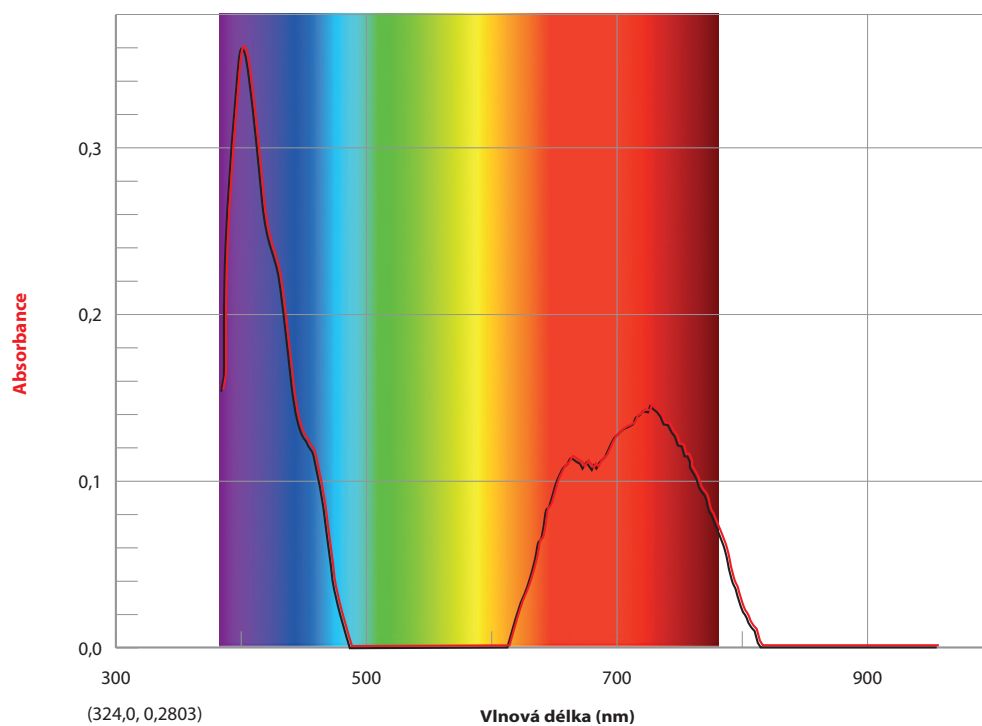
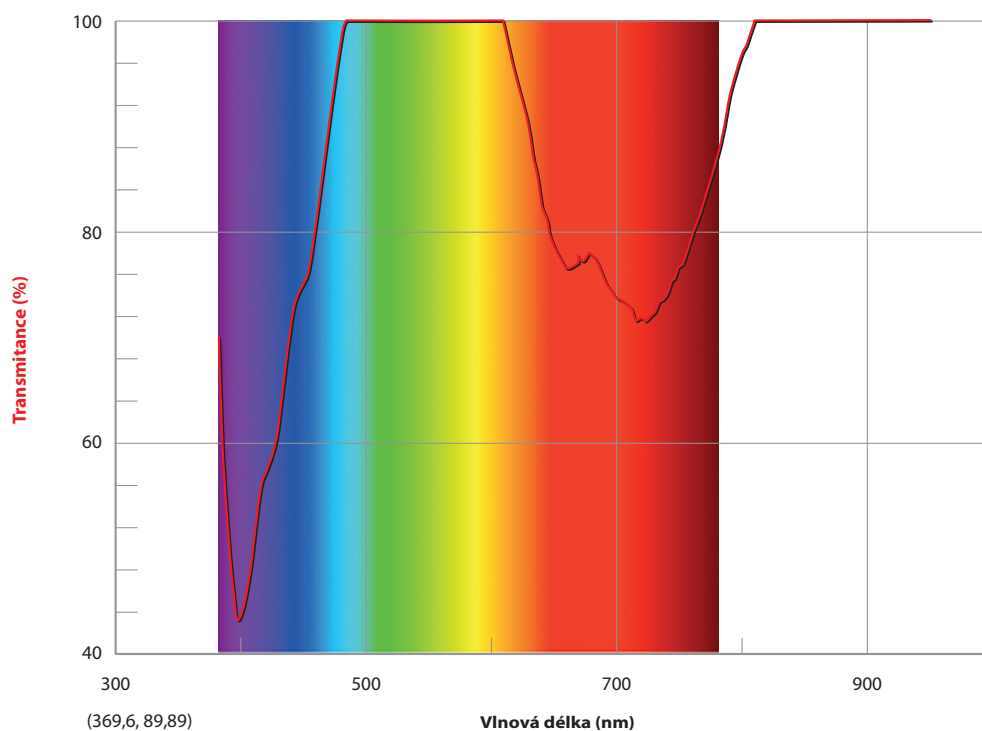
Záporně vzatý dekadický logaritmus propustnosti (transmitance) se označuje jako **absorbance** A .

$$A = -\log(T)$$

Obě veličiny jsou funkcí vlnové délky a jsou bezrozměrné. **Transmitance** nabývá hodnot od 0 (naprosto nepropustný vzorek) do 1 (zcela propustný vzorek). **Absorbance** nabývá hodnot od 0 (vzorek neabsorbuje) do ∞ (absorbuje všechny vlnové délky).

Barevnost chemických látek

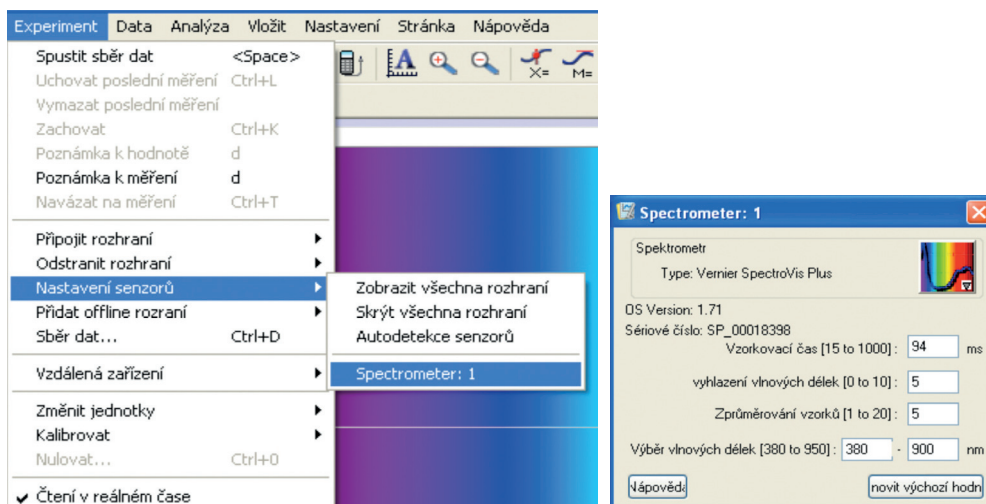
Graf závislosti absorpance a transmittance na vlnové délce se nazývá **spektrum**. Na osu x je vynesena vlnová délka dopadajícího záření a na osu y hodnota transmittance nebo absorpance – viz následující obrázky.



Provedení

Nastavení spektrometru

Po připojení přístroje zvolte v základní nabídce **Experiment** → **Nastavení senzorů** a vyberte položku **Spektrometr 1**. Na dalším panelu můžete nastavit hodnoty **Vzorkovací čas**, **Vyhlazení vlnových délek**, **Zprůměrnování vzorků**, **Výběr vlnových délek**.



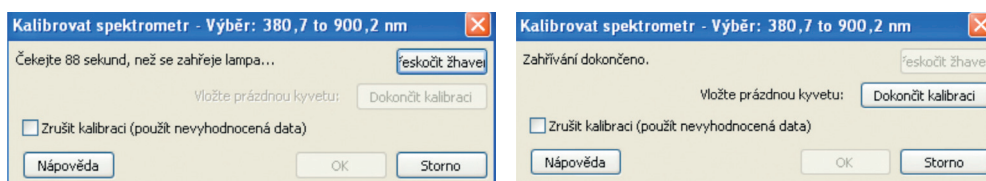
Vzorkovací čas si spektrometr upraví při kalibraci sám (je vhodné do této hodnoty nezasahovat).

Vyhlazení vlnových délek – nastavte hodnotu 5.

Zprůměrnování vzorků – nastavte hodnotu 5.

Výběr vlnových délek – nastavte 380 a 900 nm.

Nyní je třeba spektrometr kalibrovat. V nabídce **Experiment** zvolte **Kalibrovat** a vyčkejte zahřátí lampy. Pak vložte kyvetu s vodou a stiskněte tlačítko **Dokončit kalibraci**. Přístroj vlastní kalibraci provede a zpřístupní vám tlačítko **OK**, kterým kalibrace končí.



Příprava vzorků Pokus 1.

Do několika třecích misek postupně nastříhejte na malé kousky část plodu červené nebo oranžové papriky a listy červeného zelí. Do misek přidejte laboratorní lžičku mořského píska a materiál dobře rozetřete. Ke vzorkům přidejte 40 cm³ destilované vody a promíchejte. Všechny soustavy zfiltrujte přes papírový filtr. Části roztoků naplňte kyvetu a proměřte spektra.

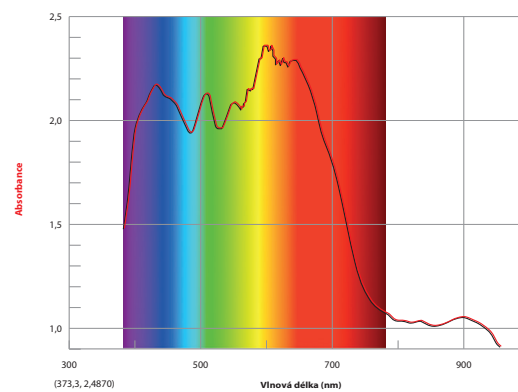
Zbývající roztok barviva získaného z červeného zelí rozdělte na tři části. K první přidejte několik cm³ roztoku kyseliny a k další, **těsně před měřením**, několik cm³ roztoku hydroxidu. Vzorky proměřte. Třetí část si zatím uschovejte.

Pokud máte možnost, pořídte od jednotlivých pokusů i fotodokumentaci.

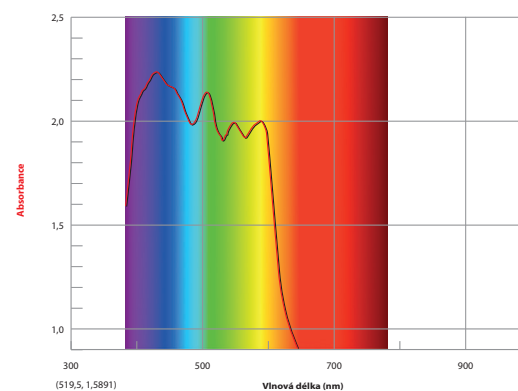
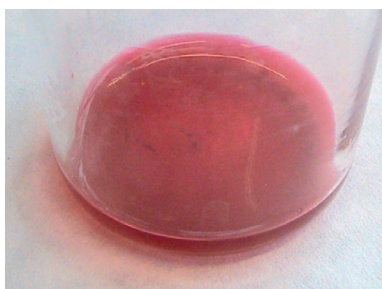
úloha 14

Barevnost chemických látek

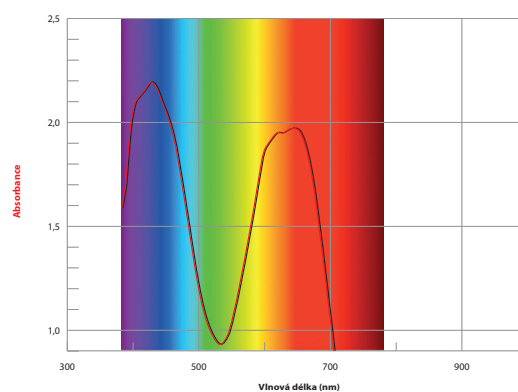
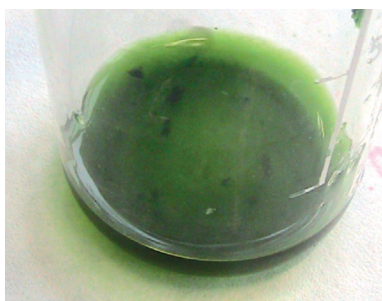
Barvivo z červeného zelí
v destilované vodě



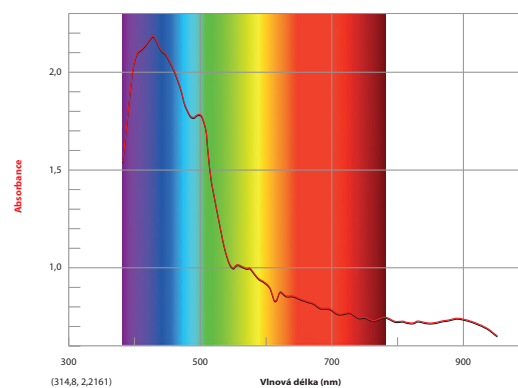
Barvivo z červeného zelí
s přidavkem kyseliny



Barvivo z červeného zelí
s přidavkem hydroxidu



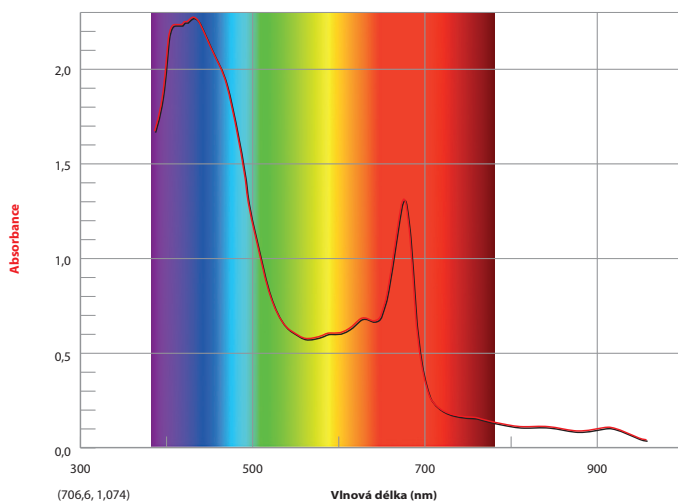
Barvivo z oranžové papriky
v destilované vodě



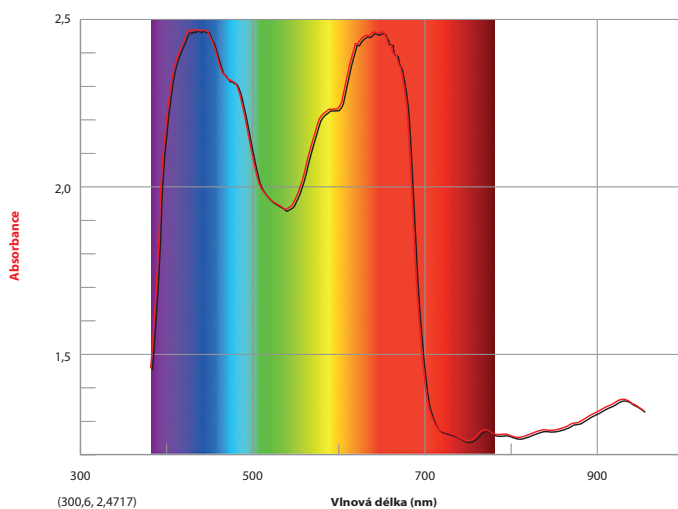
Pokus 2.

Stejným způsobem postupujte při přípravě vzorků špenátu a listů pokojových a volně rostoucích rostlin. Rozetřené vzorky vyluhujte v 20 cm³ ethanolu. I u těchto roztoků proměřte spektra. Jako příklad jsou uvedena spektra etanolového výluhu chlorofylů ze špenátu, listů volně rostoucích a pokojových rostlin.

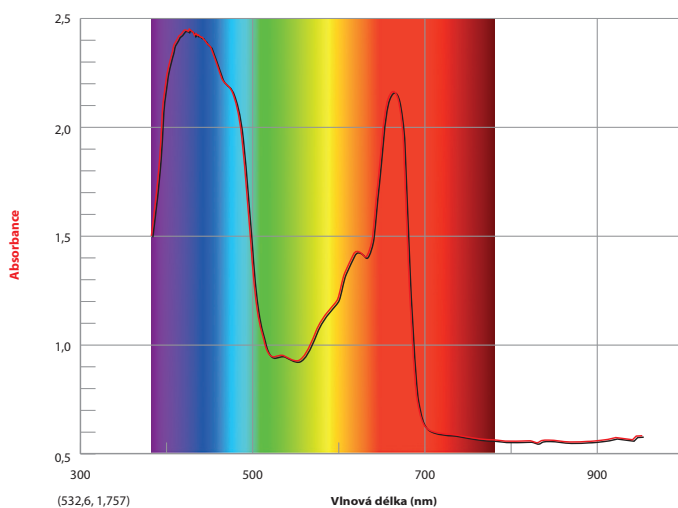
Ethanolový výluh špenátu



Ethanolový výluh z listu volně rostoucího stromu (září)



Ethanolový výluh z listů pokojových rostlin



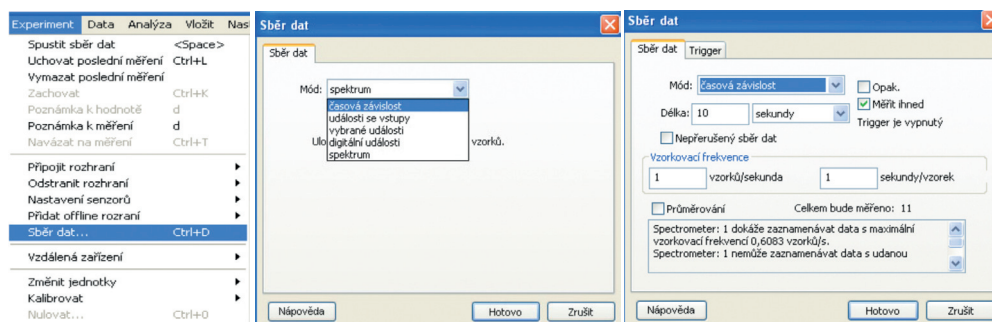
Barevnost chemických látek

Pokus 3.

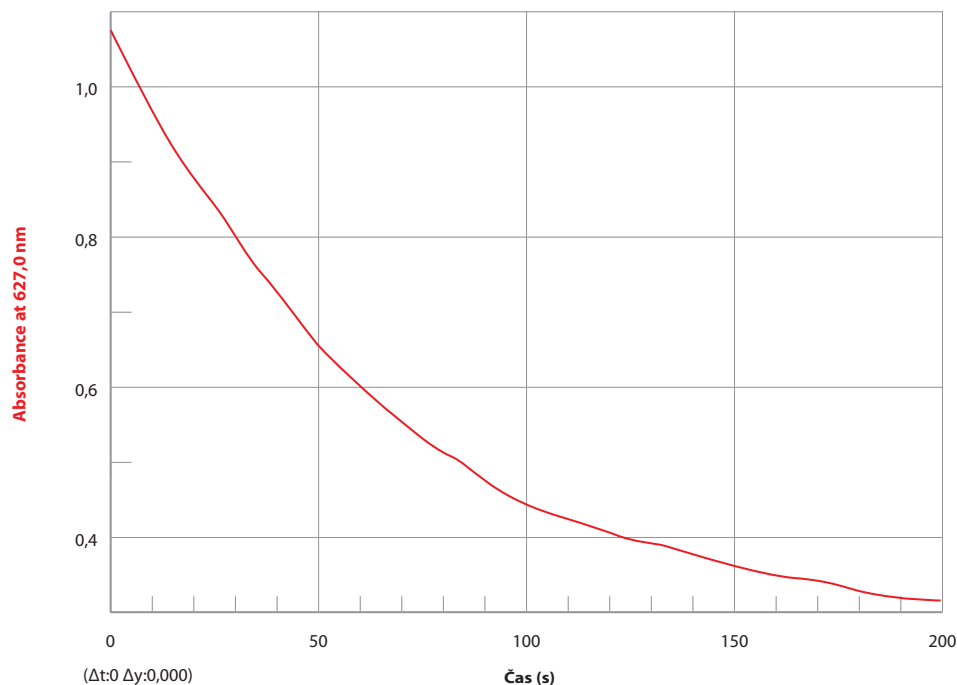
U roztoku barviva z červeného zelí, ke kterému jste přidali roztok hydroxidu, jste si jistě povšimli časově závislé změny jeho zabarvení. Změna zabarvení signalizuje, že v roztoku probíhá pomalejší chemická reakce, jejíž průběh je možné studovat pomocí změny barvy roztoku.

V následujícím pokusu se seznámíte s možností zachytit časovou závislost změny absorpance, kterou je možno využít ke studiu kinetiky chemických reakcí.

Pro měření časové závislosti absorpance na čase zvolte v hlavní nabídce **Experiment** možnost **Sběr dat**. V tomto panelu rozklikněte v nabídce **Mód** možnost **Časová závislost**. Parametry nastavte podle délky průběhu měřené reakce (v našem případě postačuje 200 sekund).

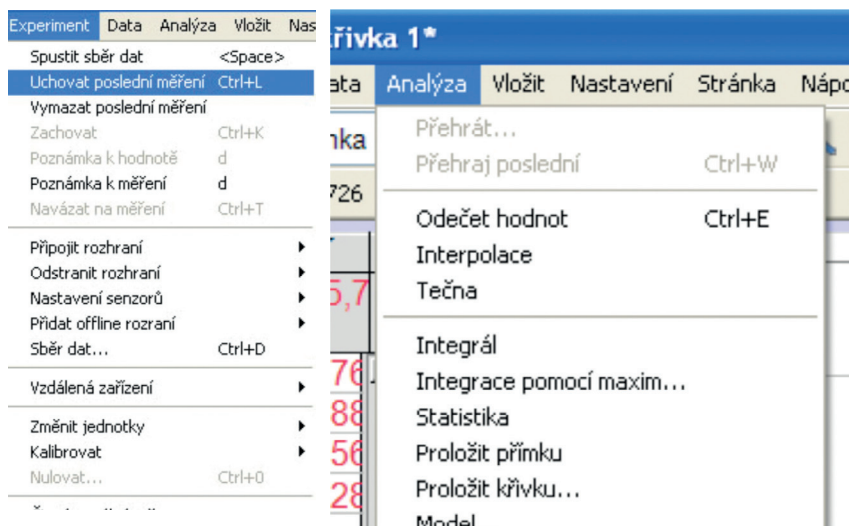


Po spuštění sběru dat obdržíte záznam časové změny závislosti absorpance na čase.

**Pokus 4.**

Připravte 100 cm³ 0,02 M roztoku manganistanu draselného. Připraveným roztokem naplňte byretu a do odměrných baněk o objemu 50 cm³ odměřte 5, 15, 25, 35 cm³ roztoku, doplňte destilovanou vodou po rysku a vypočítejte koncentraci.

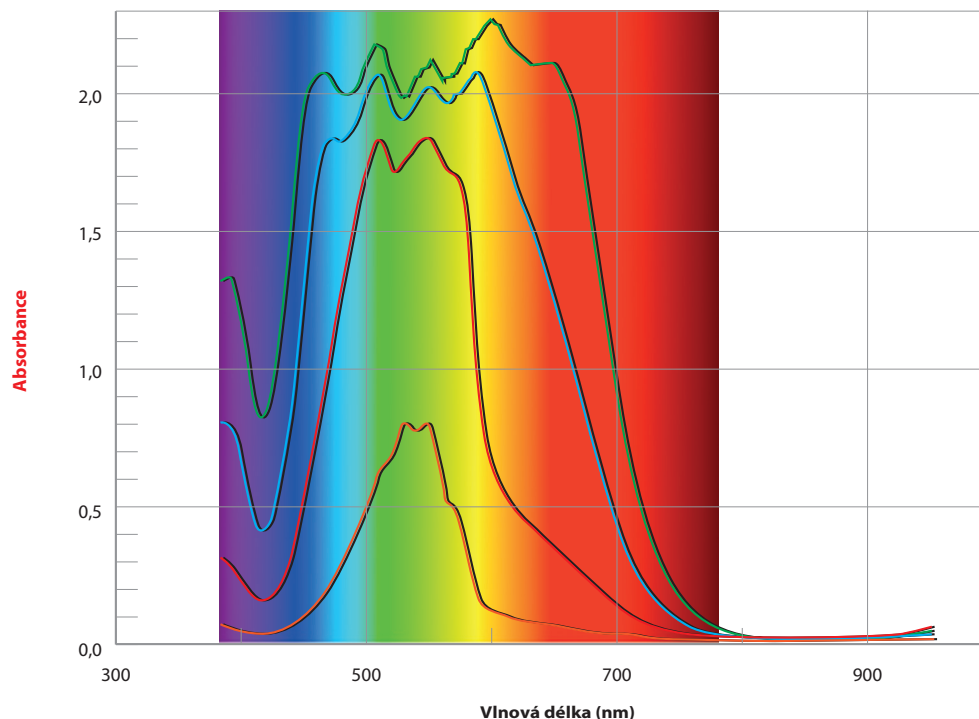
Provedte proměření spekter připravených roztoků. Nejdříve proměřte neředěný, tedy (0,02 M) roztok a po zaznamenání prvního spektra vyhledejte v hlavní nabídce **Experiment** možnost **Uchovat poslední měření** (zkratka **Ctrl+L**).



Pokud není zobrazeno celé spektrum, vyberte v nabídce **Analýza** → **Automatické měřítko (Ctrl+J)**. Tak se zobrazí celé spektrum.

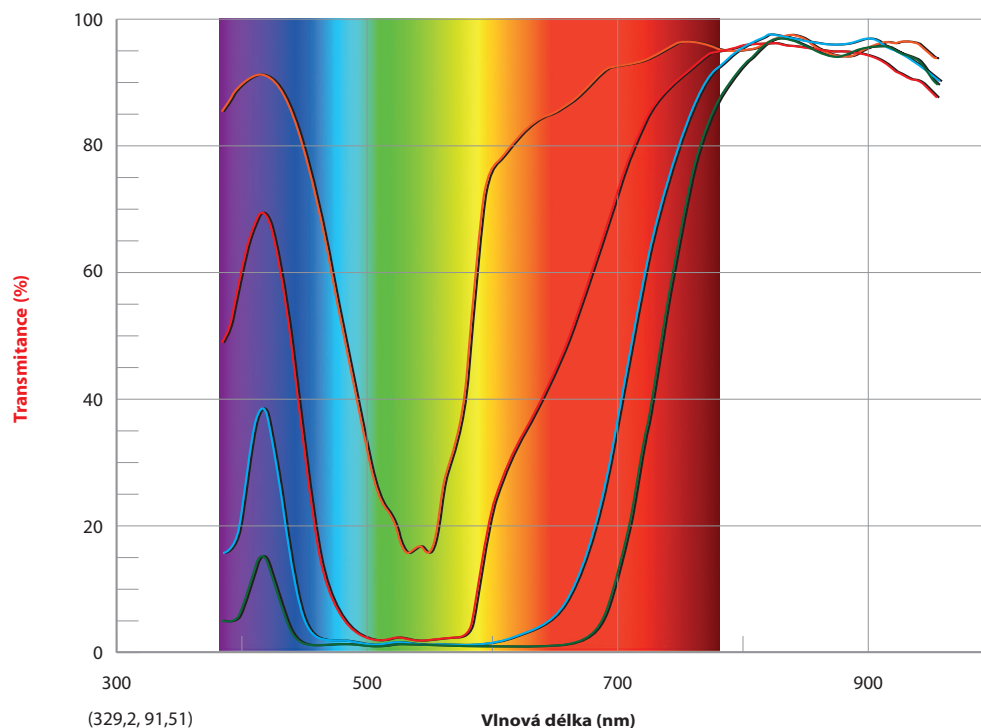
Po výměně vzorku dejte povel k dalšímu sběru dat. V tomto režimu pokračujte, dokud ne-nasnímate všechna spektra. Po posledním pokynu **Uchovat poslední měření** spektrum uložte.

Nasnímaný záznam zobrazuje závislost absorbance pořízeného spektra na koncentraci.



Nyní stejným způsobem zaznamenejte transmitanci. Všimněte si tvaru záznamu a uvědomte si, že v případě absorbance se jedná o závislost logaritmickou. Pro snímání transmitance vybereme v nabídce **Experiment** → **Změnit jednotky** položku **Spektrometr 1** a **Transmittance**. Další měření probíhá stejně jako v předcházejícím případě.

Barevnost chemických látek



Protokol V tomto případě si místo protokolu pořídte poznámky (doplněné spektry, případně fotografiemi), které vám poslouží při další práci s fotometrem.

Poznámky pro učitele Úloha má seznámit žáky s ovládáním spektrometru a s možnostmi, které poskytuje (v této úloze není zahrnuto měření za využití optického vlákna). Žáci si při jejím provedení ověří vliv absorbovaného záření z oblasti viditelného světla na barvu, v níž se nám pozorovaný vzorek jeví.

Seznámí se s pojmem spektrum, což je v našem případě záznam funkce popisující transmittanci (propustnost pro záření), případně absorbanci (záporně vzatý dekadický logaritmus transmittance) na vlnové délce záření.

V dalších pokusech si prověří vliv koncentrace na transmittanci a absorbanci.

U měření vzorku soustavy výluhů z červeného zelí v alkalickém prostředí si mohou ověřit další možnost měření, kterou je změna sledované veličiny (transmittance nebo absorbance) na čase. Tato možnost může být využita při sledování reakčních mechanismů chemických reakcí.

Pro vypracování této laboratorní práce je vhodné žáky rozdělit do několika skupin a každou nechat pracovat na jednom z úkolů. Každá skupina pak může ostatní seznámit s výsledky svého měření.

Rozdělení skupin může být následující:

- skupiny pracující s listy,
- skupiny pracující se zelím a paprikou.

U měření spekter chlorofylu je vhodné upozornit žáky na to, že v tomto spektru se překrývají spektra několika látek, a výsledné spektrum je tak pouze obalovou křivkou. Na spektrech chlorofylu získaných z různých zdrojů je tento fakt patrný. Koncentrace jednotlivých barviv v listech téže rostliny se mění i v jejích různých vegetačních obdobích.

Stanovení koncentrace kationtů přechodných kovů

Aleš Mareček

Výstup RVP: žák se seznámí s moderními metodami kvantitativní analýzy (práce propojuje poznatky z chemie a fyziky); při ředění vzorků jsou trénovány psychomotorické schopnosti – práce vyžaduje vysokou přesnost

Klíčová slova: absorbance, kalibrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

15 min

Doba na provedení:

90 min

Obtížnost:

střední

Úkol Na základě fotometrického stanovení určete koncentraci kationu přechodného kovu.

1. Na základě měření absorbance připravených roztoků vytvořte kalibrační křivku pro zkoumaný kation.
2. Za využití kalibrační křivky stanovte koncentraci kationu zkoumaného kovu.

Pomůcky **Chemikálie:** pentahydrát síranu měďnatého, heptahydrát síranu nikelnatého, roztok amoniaku, destilovaná voda

Sklo: 2 ks odměrných baněk o objemu 100 cm³, byreta, 2 ks odměrných baněk o objemu 25 cm³, laboratorní stojan, držák na kyvetu

Přístroje: spektrometr SpectroVis Plus, kyvety, počítač s programem Logger Pro

Teoretický úvod

Princip fotometrie Některé látky částečně pohlcují záření, které jimi prochází. „Množství“ dopadajícího záření charakterizuje veličina označovaná jako intenzita. **Intenzitu** záření dopadajícího na vzorek označíme jako I_0 a intenzitu záření, které vzorkem prošlo, jako I . Poměr intenzit prošlého a dopadajícího záření označíme jako propustnost neboli **transmitanci** T .

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Transmitance se v některých případech uvádí v procentech. Pro toto vyjádření je třeba hodnotu T získanou jako podíl intenzit dopadajícího a prošlého záření vynásobit stem.

Záporně vzaty dekadický logaritmus propustnosti (transmitance) se označuje jako **absorbance** A .

$$A = -\log T$$

Obě veličiny jsou funkcí vlnové délky a jsou bezrozměrné. **Transmitance** nabývá hodnot od 0 (naprosto nepropustný vzorek) do 1 (zcela propustný vzorek). **Absorbance** nabývá hodnot od 0 (vzorek neabsorbuje) do ∞ (absorbuje všechny vlnové délky).

Graf závislosti absorbance a transmitance na vlnové délce se nazývá **spektrum**. Na osu x je vynesena vlnová délka dopadajícího záření a na osu y hodnota transmitance nebo absorbance.

Absorbance je lineární funkcí koncentrace. V této úloze bude vaším úkolem stanovit koncentraci dvou solí přechodných kovů na základě měření absorbance jejich roztoků. Měďnatý i nikelnatý kation se v roztocích vyskytují oktaedricky koordinovány šesti molekulami vody. Po přidavku amoniaku přechází hexaaquaměďnatý kation na kation tetraammin diaquaměďnatý.

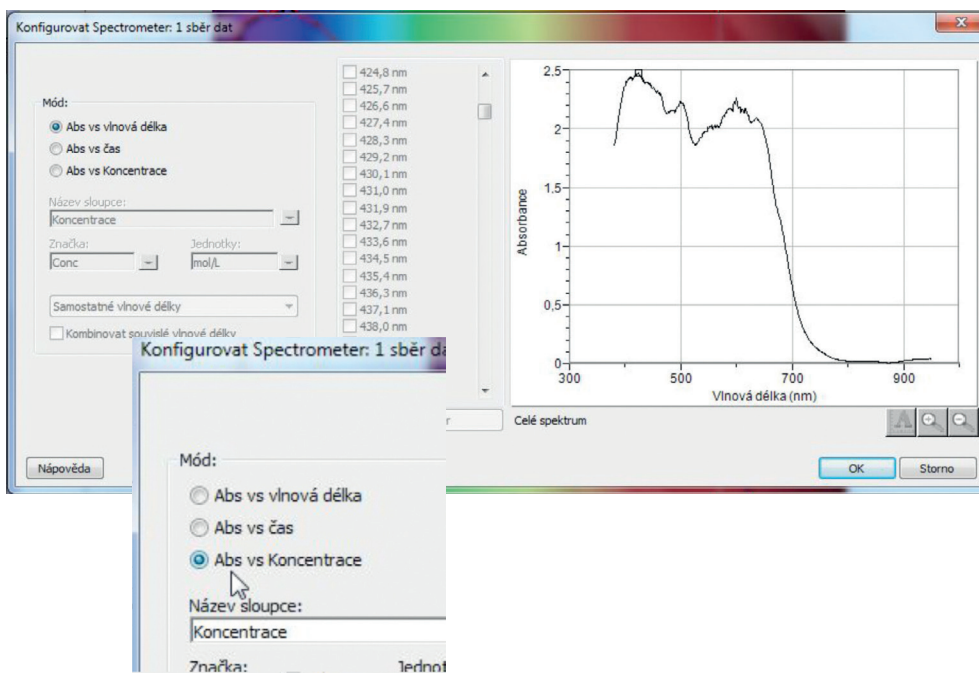
Měření kalibrační křivky Typickou úlohou ve spektroskopii je stanovení koncentrace známé chemické látky v roztoku na základě absorbance nebo transmitance. K tomu je nutno získat kalibrační křivku čili závislost absorbance na koncentraci.

1. Připravte několik roztoků měřené látky v různých **známých** koncentracích.
2. Změřte spektrum jednoho vzorku. Po ukončení sběru dat stiskněte tlačítko **Konfigurovat spektrometr**.

Stanovení koncentrace kationtů přechodných kovů



3. Zobrazí se spektrum měřené látky. V nabídce na levé straně okna zatrhněte **Abs vs Koncentrace**.

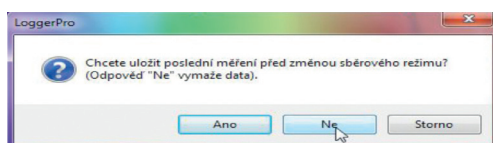


Fotometr vypíše několik vlnových délek, při nichž je absorpce nejvýraznější. Označena je vlnová délka s maximální absorbancí, při které bude fotometr měřit automaticky. Zatržením jiného políčka na levé straně nabídky vlnových délek však můžete zvolit i jinou vlnovou délku.

Pozn.: Je dobré si před laboratorní práci proměřit spektra několika různě koncentrovaných roztoků zkoumané látky a nechat si přístrojem nabídnout vlnovou délku měření. Často se mohou automaticky nabízené vlnové délky pro různé koncentrace lišit. V tomto případě proměřte vzorky pro kalibrační křivku na všech navržených vlnových délkách. Pro další měření použijte vlnovou délku, na které kalibrační křivka nejlépe spojuje naměřené hodnoty absorpance. V některých případech bude nejlépe vyhovovat vlnová délka, kterou jste naměřili při vysoké koncentraci roztoku.

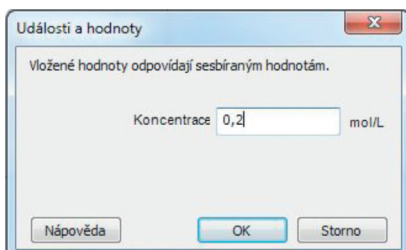
Po volbě vhodné vlnové délky stiskněte tlačítko OK.

4. Následuje dotaz na uložení dat před započítáním režimu sběru dat. Zvolte **Ne**.



Stanovení koncentrace kationtů přechodných kovů

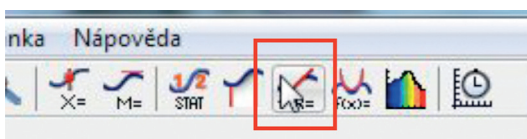
5. Kliknutím na **Sběr dat** zahajte měření.



6. Jakmile přístroj změří absorbanci v první kyvetě, stiskněte tlačítko **Zachovat** a do okna, které se objeví, запиšte hodnotu koncentrace měřeného roztoku. Po stisknutí **OK** můžete vložit další vzorek a 6. krok opakovat.

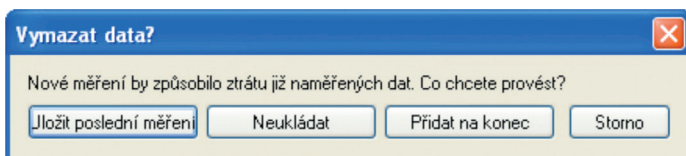


7. Po proměření posledního vzorku stiskněte tlačítko **Zastavit**. Získanými body proložíte přímkou (tlačítko **Proložit přímkou**) a kalibrační křivka je hotova.

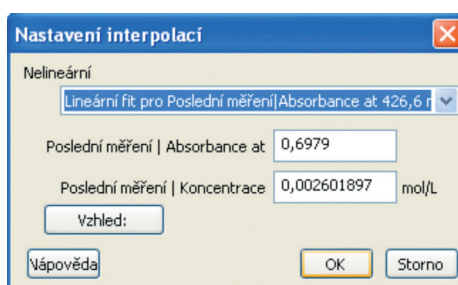
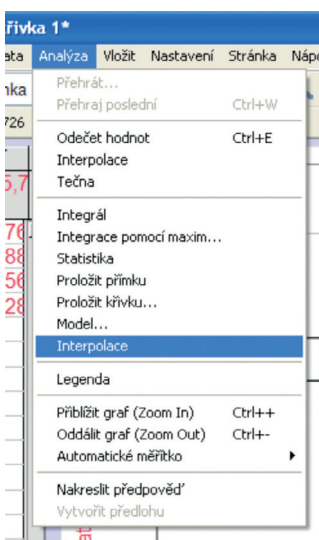


Stanovení koncentrace neznámých vzorků

1. Po vložení kyvety se zkoumaným vzorkem stiskněte opět tlačítko **Sběr dat**. Objeví se nabídka, z níž zvolíte **Přidat na konec**.

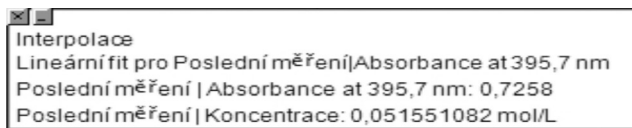


2. Poté, co se v grafu objeví bod, který přísluší měřenému vzorku, zadejte v menu **Analýza** povel **Interpolace** (pozor, **spodním tlačítkem** – jsou tam dvě). Program zobrazí okno s údajem o koncentraci.



Stanovení koncentrace kationtů přechodných kovů

3. Po stisknutí tlačítka **OK** panel zmizí a až po zastavení měření se v grafu objeví zjištěný údaj o koncentraci.



```

Interpolace
Lineární fit pro Poslední měření | Absorbance at 395,7 nm
Poslední měření | Absorbance at 395,7 nm: 0,7258
Poslední měření | Koncentrace: 0,051551082 mol/L
  
```

4. Pro měření koncentračních závislostí, u kterých očekáváte kvantitativní výsledek (stanovení koncentrace), je třeba volit koncentrační rozpětí, pro které nebude (alespoň ne o velkou hodnotu) absorbance přesahovat hodnotu 1.

Vypracování Příprava roztoků

Ionty tetraammin-diaquaměďnaté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Navažte 2,495 g pentahydrátu síranu měďnatého a navážku kvantitativně spláchněte do odměrné baňky o objemu 100 cm³. Po rozpuštění soli přidejte koncentrovaný roztok amoniaku do rozpuštění světlemodré sraženiny hydroxidu měďnatého. Pak přidejte ještě 5 cm³ roztoku amoniaku (je třeba, aby byl amoniak v přebytku) V roztoku se nyní vyskytují ionty tetraammin-diaquaměďnaté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Roztok doplňte po rysku destilovanou vodou. Připraveným roztokem naplňte byretu a do odměrných baněk o objemu 100 cm³ postupně odměřte 1 cm³, 10 cm³ a 20 cm³ tohoto roztoku. Vypočítejte si látkové koncentrace roztoků.

Před měřením kalibrační křivky pořídte spektra všech připravených roztoků a zjistěte, jaké vlnové délky vám pro měření kalibrační křivky v jednotlivých případech spektrometr navrhuje (nezapomeňte proměřit i neředěný roztok). Pokud se vlnové délky, které spektrometr nabídne pro různé koncentrace, budou lišit, využijte nejprve tu, která bude přístrojem navržena pro koncentrace připravené pro kalibrační křivku. V případě, že bude naměřená křivka vykazovat velké chyby, změřte kalibrační křivku při dalších fotometrem navržených vlnových délkách.

Po naměření kalibrační křivky připravte ze zbývajících roztoku vzorky pro kontrolu kalibrační křivky. **Připravujte vždy koncentrace, které se nacházejí mezi body kalibrační křivky.** Zapište si údaj o objemu použitého zásobního roztoku a koncentraci vypočtenou pro ředění. Tu porovnejte s koncentrací, kterou přístroj odečte z kalibrační křivky. Ze získaných hodnot (teoretické a prakticky naměřené) vypočítejte procentickou odchylku teorie a praxe.

Nyní proměřte vzorek připravený učitelem.

Pozor: Před každým měřením je vhodné kyvetu alespoň dvakrát vypláchnout měřeným roztokem.

Ionty hexaaquanikelnaté $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Do odměrné baňky o objemu 100 cm³ kvantitativně spláchněte 2,809 g heptahydrátu síranu nikelnatého a po rozpuštění roztok doplňte po rysku. Připraveným roztokem naplňte byretu a do odměrných baněk o objemu 25 cm³ odměřte postupně 2,5; 5; 10; 15 a 20 cm³. Pak baňky doplňte po rysku destilovanou vodou.

Před měřením kalibrační křivky pořídte spektra všech připravených roztoků a zjistěte, jaké vlnové délky vám pro měření kalibrační křivky v jednotlivých případech spektrometr navrhuje. Postupujte obdobně jako v případě iontů tetraammin-diaquaměďnatých.

Poté proměřte vzorek připravený učitelem.

Stanovení koncentrace kationtů přechodných kovů

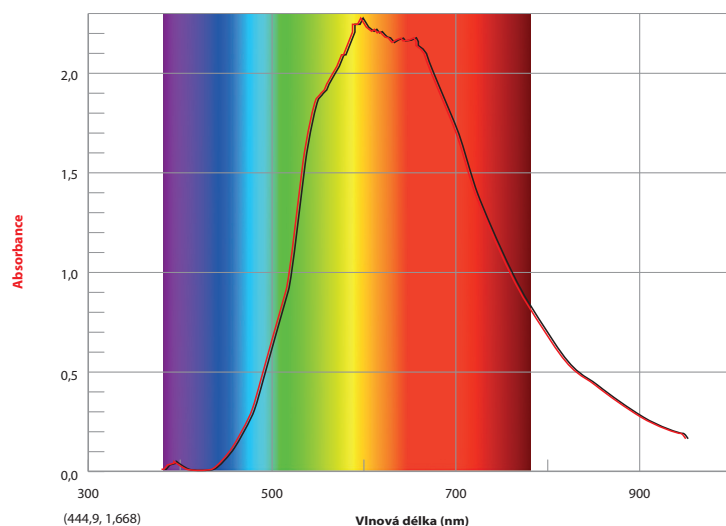
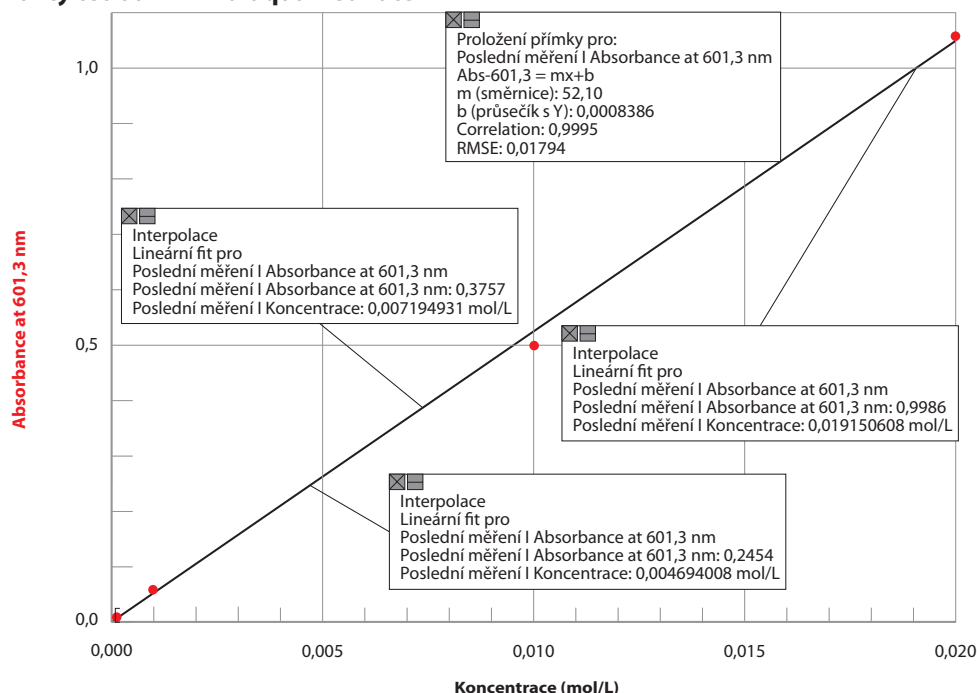
Aleš Mareček

Je dobré žáky rozdělit na dvě skupiny a každou nechat stanovovat pouze jeden kation.

U roztoku tetraammin-diaquaměďnatých iontů zbývá větší množství roztoku, žáci tedy mohou připravit více kontrolních vzorků.

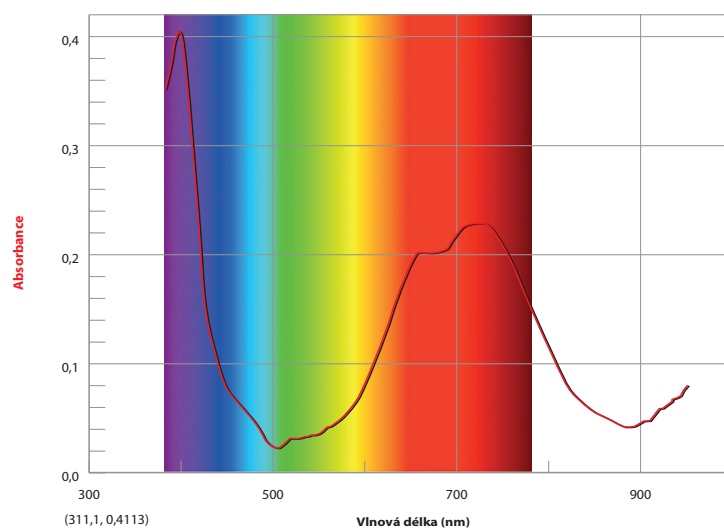
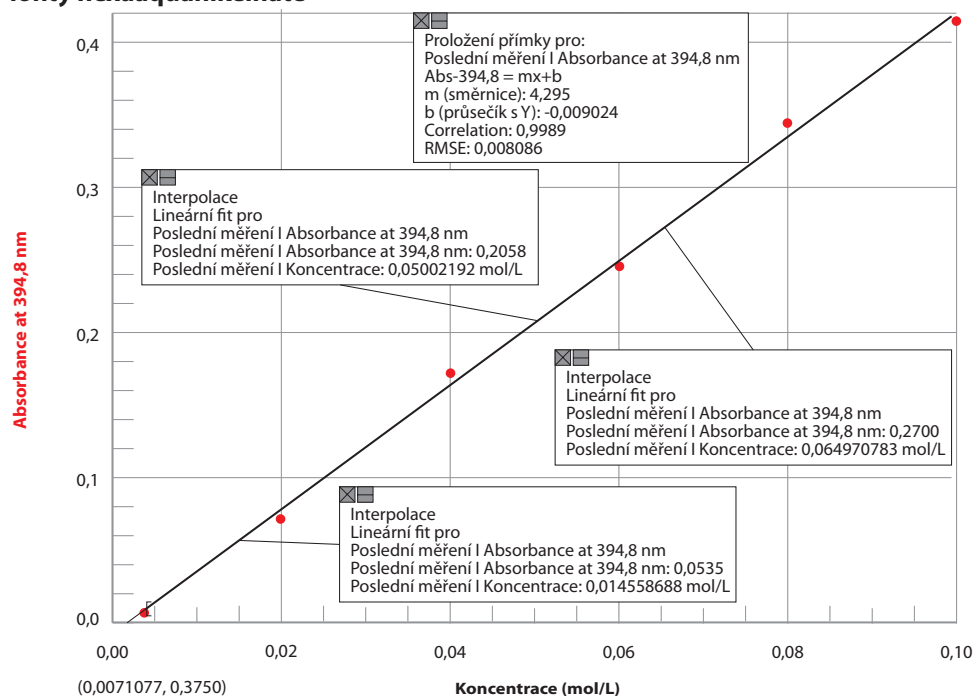
Pro kopírování spektra nebo křivky stačí do jejich plochy kliknout levým tlačítkem myši a použít povel **Ctrl+C**; celý záznam je možno přenést do textového editoru (Wordu). Pokud budou žáci ve Wordu umisťovat spektrum soli na obrázek kalibrační křivky, je dobré, aby po umístění obrázků oba vybrali a po kliknutí pravým tlačítkem myši zvolili z poskytnutých možností nabídku **Seskupit**. Tím zamezí případnému rozpadnutí požadovaného umístění obrázků při zpracování protokolu.

Ukázka výsledků Ionty tetraammin-diaquaměďnaté



Stanovení koncentrace kationtů přechodných kovů

ionty hexaaquanikelnaté



Stanovení koncentrace železnaté soli

Aleš Mareček

Výstup RVP: žák se seznámí s moderní měřicí technikou a propojí poznatky z oblasti fyziky s metodami chemické analýzy, dále si rozšíří vědomosti z oblasti komplexních sloučenin; při přesné práci s byretou se rovněž rozvíjí jeho psychomotorické schopnosti

Klíčová slova: absorpance, kalibrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

15 min

Doba na provedení:

90 min

Obtížnost:

střední

Úkol Na základě fotometrického stanovení určete koncentraci železnaté soli a výsledek ověřte manganometrickou tirací.

1. Na základě měření absorpance připravených roztoků vytvořte kalibrační křivku pro stanovení obsahu železnatých iontů.
2. Za využití kalibrační křivky stanovte koncentraci železnatých iontů ve vzorku.
3. Koncentraci vzorku ověřte i manganometricky.

Pomůcky **Chemikálie:** heptahydrát síranu železnatého, manganistan draselný, kyselina sírová

Sklo: 2 odměrné baňky 100 cm³, 4 odměrné baňky 25 cm³, byreta, pipeta o objemu 10 cm³, titrační baňka

Přístroje: spektrometr SpectroVis Plus, počítač s programem Logger Pro

Teoretický úvod

Princip fotometrie Některé látky částečně pohlcují záření, které jimi prochází. „Množství“ dopadajícího záření charakterizuje veličina označovaná jako intenzita. **Intenzitu** záření dopadajícího na vzorek označíme jako I_0 a intenzitu záření, které vzorkem prošlo, jako I . Poměr intenzit prošlého a dopadajícího záření označíme jako propustnost neboli **transmitanci** T .

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Transmitance se v některých případech uvádí v procentech. Pro toto vyjádření je třeba hodnotu T získanou jako podíl intenzit dopadajícího a prošlého záření vynásobit stem.

Záporně vzatý dekadický logaritmus propustnosti (transmitance) se označuje jako **absor-
bance** A .

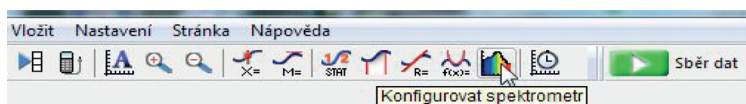
$$A = -\log T$$

Obě veličiny jsou funkcí vlnové délky a jsou bezrozměrné. **Transmitance** nabývá hodnot od 0 (naprosto nepropustný vzorek) do 1 (zcela propustný vzorek). **Absor-
bance** nabývá hodnot od 0 (vzorek neabsorbuje) do ∞ (absorbuje všechny vlnové délky).

Graf závislosti absorpance a transmitance na vlnové délce se nazývá **spektrum**. Na osu x je vynesena vlnová délka dopadajícího záření a na osu y hodnota transmitance nebo absorpance.

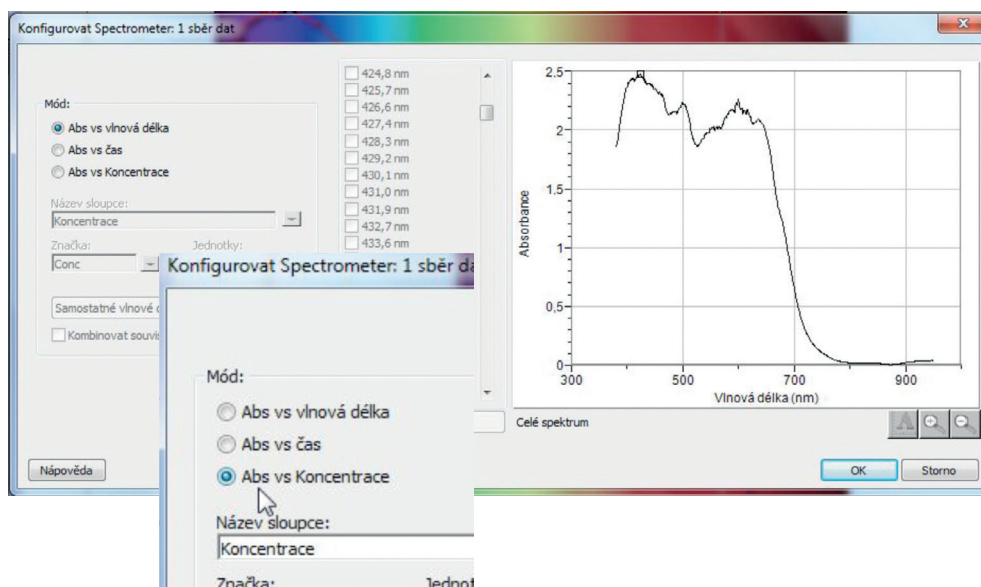
Měření kalibrační křivky

1. Podle návodu (viz níže) připravte koncentrace pro měření kalibrační křivky.
2. měřte spektrum jednoho vzorku. Po ukončení sběru dat stiskněte tlačítko **Konfigurovat spektrometr**.



3. Zobrazí se spektrum měřené látky. V nabídce na levé straně okna zatrhněte **Abs vs
Koncentrace**.

Stanovení koncentrace železnaté soli

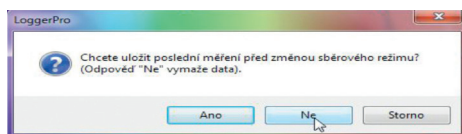


Fotometr vypíše několik vlnových délek, při nichž je absorpce nejvýraznější. Označena je vlnová délka s maximální absorbancí, při které bude fotometr měřit automaticky. Zatržením jiného políčka na levé straně nabídky vlnových délek však můžete zvolit i jinou vlnovou délku.

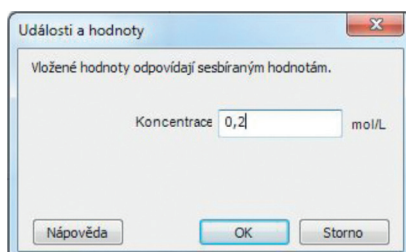
Pozn.: Je dobré si před laboratorní prací proměřit spektra několika různě koncentrovaných roztoků zkoumané látky a nechat si přístrojem nabídnout vlnovou délku měření. Často se mohou automaticky nabízené vlnové délky pro různé koncentrace lišit. V tomto případě proměřte vzorky pro kalibrační křivku na všech navržených vlnových délkách. Pro další měření použijte vlnovou délku, na které kalibrační křivka nejlépe spojuje naměřené hodnoty absorpance. V některých případech bude nejlépe vyhovovat vlnová délka, kterou jste naměřili při vysoké koncentraci roztoku.

Po volbě vhodné vlnové délky stiskněte tlačítko **OK**.

- Následuje dotaz na uložení dat před započítáním režimu sběru dat. Zvolte **Ne**.



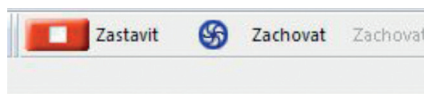
- Kliknutím na **Sběr dat** zahajte měření.



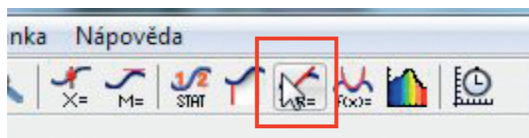
Stanovení koncentrace železnaté soli

úloha
16

6. Jakmile přístroj změří absorbanci v první kyvetě, stiskněte tlačítko **Zachovat** a do okna, které se objeví, запиšte hodnotu koncentrace měřeného roztoku. Po stisknutí **OK** můžete vložit další vzorek a 6. krok opakovat.

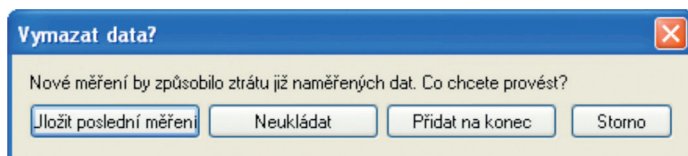


7. Po proměření posledního vzorku stiskněte tlačítko **Zastavit**. Získanými body proložte přímkou (tlačítko **Proložit přímkou**) a kalibrační křivka je hotova.

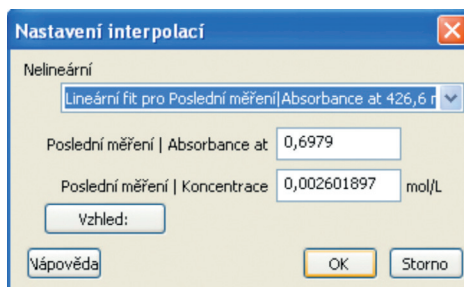
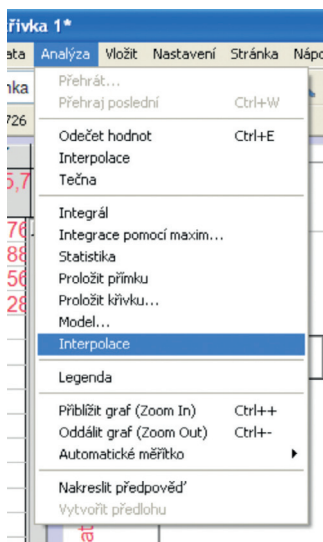


Stanovení koncentrace neznámých vzorků

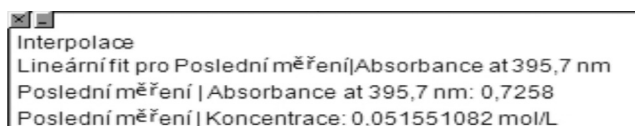
1. Po vložení kyvetu se zkoumaným vzorkem stiskněte opět tlačítko **Sběr dat**. Objeví se nabídka, z níž zvolíte **Přidat na konec**.



2. Poté, co se v grafu objeví bod, který přísluší měřenému vzorku, zadejte v menu **Analyza** povel **Interpolace** (pozor! **spodním tlačítkem** – jsou tam dvě). Program zobrazí okno s údajem o koncentraci.



3. Po stisknutí tlačítka **OK** panel zmizí a až po zastavení měření se v grafu objeví zjištěný údaj o koncentraci.



Stanovení koncentrace železnaté soli

4. Pro měření koncentračních závislostí, u kterých očekáváte kvantitativní výsledek (stanovení koncentrace), je třeba volit koncentrační rozpětí, pro které nebude (alespoň ne o velkou hodnotu) absorpance přesahovat hodnotu 1.

Vypracování Železnaté ionty se v roztoku vyskytují ve formě kationů hexaaquaželeznatých $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a absorbují záření z oblasti viditelného světla. Této skutečnosti využijete při stanovení jejich koncentrace.

Pro měření kalibrační křivky připravte 100 cm^3 $0,1 \text{ M}$ roztoku železnatých iontů. Použijte heptahydrát síranu železnatého. Navažte $2,779 \text{ g}$ této látky a kvantitativně spláchněte do odměrné baňky o objemu 100 cm^3 . Roztok okyselte kyselinou sírovou a doplňte po rysku vodou. Připravený roztok nalijte do byrety a do čtyř baněk o objemu 25 cm^3 odměřte postupně 20 ; 15 ; 10 a 5 cm^3 roztoku.

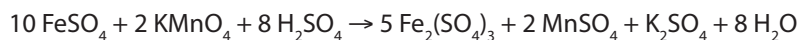
Před měřením kalibrační křivky pořídte spektra všech připravených roztoků a zjistěte, jaké vlnové délky vám pro měření kalibrační křivky v jednotlivých případech spektrometr navrhuje (nezapomeňte proměřit i neředěný roztok). Pokud se vlnové délky, které spektrometr nabídne pro různé koncentrace, budou lišit, využijte nejprve tu, která bude přístrojem navržena pro koncentrace připravené pro kalibrační křivku. V případě, že bude naměřená křivka vykazovat velké chyby, změřte kalibrační křivku při dalších fotometrem navržených vlnových délkách.

Po naměření kalibrační křivky připravte ze zbývajících zásobního roztoku vzorky pro kontrolu kalibrační křivky. Připravujte vždy koncentrace, které se nacházejí mezi body kalibrační křivky. Zapište si údaj o objemu použitého zásobního roztoku a koncentraci vypočtenou pro ředění. Tu porovnejte s koncentrací, kterou přístroj odečte z kalibrační křivky. Ze získaných hodnot (teoretické a prakticky naměřené) vypočítejte procentickou odchylku teorie a praxe.

Nyní proměřte vzorek připravený učitelem.

Koncentraci vzorku zadaného učitelem zjistěte i manganometrickou titrací. Pro stanovení pipetujte vždy 10 cm^3 vzorku. Ke stanovovanému roztoku do titrační baňky přidejte 5 cm^3 20% roztoku kyseliny sírové a titrujte $0,02 \text{ M}$ roztokem manganistanu draselného do trvale fialového zbarvení.

Reakce probíhá podle rovnice:



1 cm^3 $0,02 \text{ M}$ KMnO_4 odpovídá $27,79 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

Uvedený údaj ověřte výpočtem, který uvedete do protokolu.

Výsledky obou stanovení porovnejte.

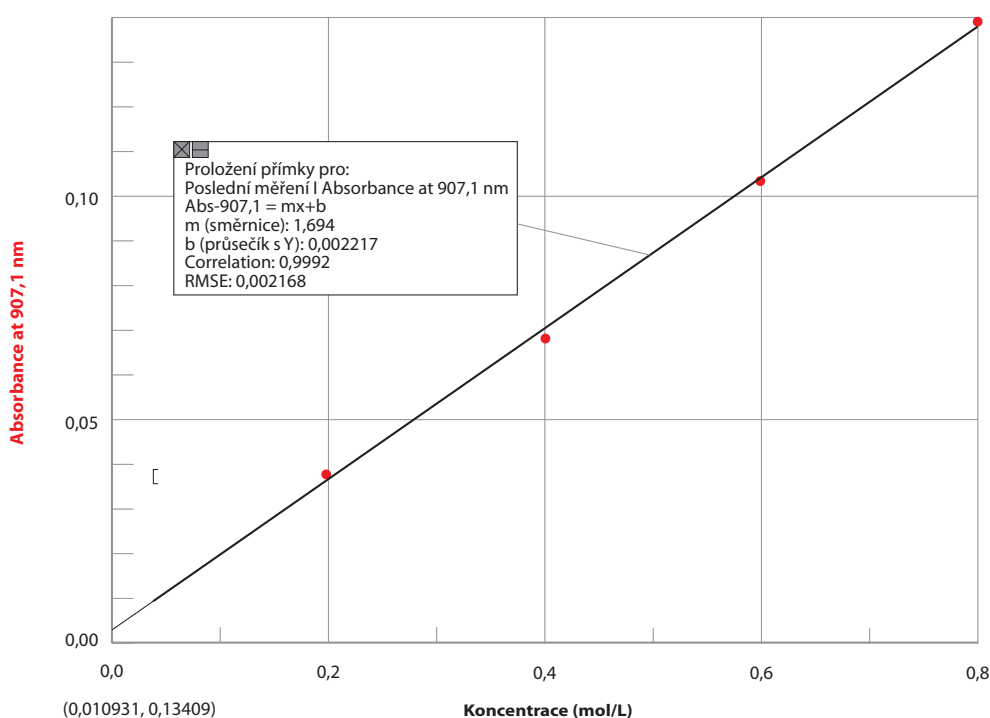
Stanovení koncentrace železnaté soli

Aleš Mareček

Laboratorní úkol je z oblasti analytické chemie. Žáci v průběhu práce porovnají fotometrické stanovení koncentrace železnatých iontů se stanovením manganometrickým.

- Pro zvládnutí celé úlohy v čase dvou vyučovacích hodin je třeba, aby žáci pracovali ve dvojicích a dobře si práci zorganizovali.
- Je nutné, aby žáci měli návod pro tuto laboratorní práci již před jejím vypracováním a mohli si vypracování promyslet, případně konzultovat nejasnosti.
- Před vlastním provedením je třeba žáky upozornit, že úloha je ve vymezeném čase proveditelná, ale velmi záleží na tom, jak si dvojice rozdělí práci.
- Před vypracováním této úlohy je vhodné zařadit úlohy *Barevnost chemických látek* a *Stanovení koncentrace kationu přechodného prvku*, které ji logicky předcházejí.
- Pro přípravu vzorků, které budou žáci stanovovat, je vhodné použít 1 M roztok heptahydrátu síranu železnatého. Jako vzorek pro žáky odměřit z byrety do odměrných baněk o objemu 100 cm³ 3 až 7 cm³ roztoku. Žáci provedou naředění a vzorek stanoví fotometricky i titračně.
- Roztok 0,02 M manganistanu draselného je dobré žákům poskytnout.
- Chyba fotometrického stanovení se pohybuje od 1 do 5%.

**Kalibrační
křivka
železnaté
soli**



Stanovení koncentrace chromanu draselného

Aleš Mareček

Výstup RVP: žák se seznámí s moderní měřicí technikou a propojí poznatky z oblasti fyziky s metodami chemické analýzy, dále si rozšíří vědomosti z oblasti chemie přechodných kovů; při přesné práci s byretou se rovněž rozvíjejí jeho psychomotorické schopnosti.

Klíčová slova: absorbance, transmittance, kalibrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

15 min

Doba na provedení:

90 min

Obtížnost:

střední

Úkol Na základě fotometrického stanovení určete koncentraci chromanu draselného.

1. Na základě měření absorbance připravených roztoků vytvořte kalibrační křivku pro stanovení obsahu chromanu draselného ve vzorcích.
2. Za využití kalibrační křivky stanovte koncentraci chromanu draselného ve vzorku.
3. Měření zopakujte na základě transmittance a zjištěné hodnoty porovnejte.
4. Seznamte se i s dalšími možnostmi využití spektrometru.

Pomůcky **Chemikálie:** chroman draselný

Sklo: odměrná baňka 100 cm³, 4 odměrné baňky 25 cm³, byreta

Přístroje: spektrometr SpectroVis Plus, kyvety, počítač s programem Logger Pro

Provedení 10 cm³ roztoku o koncentraci 0,1 M (19,42 g/l) obdržíte v odměrné baňce o 100 cm³. Zředťte jej destilovanou vodou a doplňte po rysku. Připraveným roztokem naplňte byretu.

Do odměrných baněk o objemu 50 cm³ z byrety odměřte 5; 10; 15 a 20 cm³ roztoku a baňky doplňte po rysku destilovanou vodou. Vypočítejte koncentrace roztoků.

Proměřte spektra pro ředěné roztoky i roztok neředěný a vždy si fotometrem nechejte určit vlnovou délku pro měření kalibrační křivky. Pak proměřte vzorek, který vám dodá v kyvetě učitel. Vzorek má koncentraci 0,04 M. Zde vám fotometr místo vlnové délky 400 nm nabídne vlnovou délku 426,6 nm.

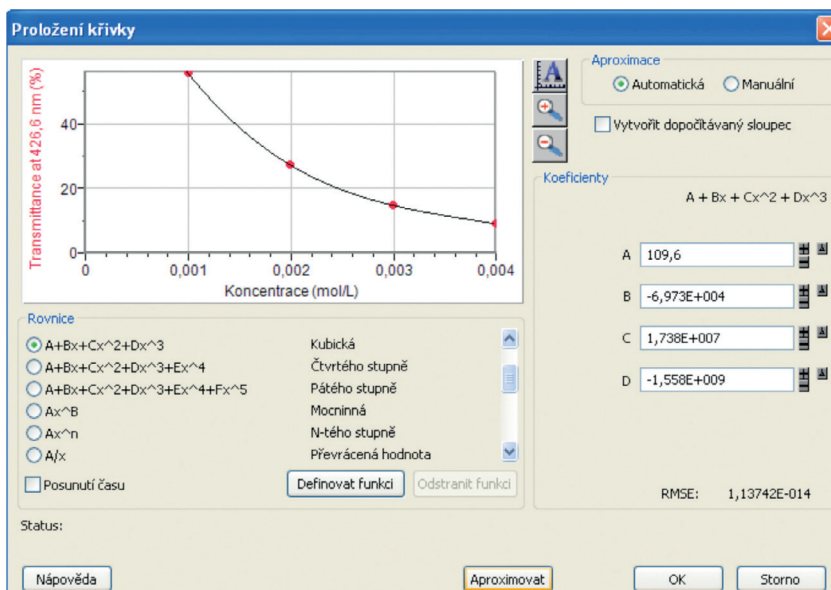
Nyní proměřte kalibrační křivky pro obě vlnové délky (postup při měření kalibrační křivky je popsán v předchozích úlohách *Stanovení koncentrace železnaté soli*, *Stanovení koncentrace kationu přechodného kovu*) a porovnejte je.

Na základě porovnání kalibračních křivek rozhodněte, kterou použijete pro další měření.

Ze zbývajících roztoků v byretě si připravte kontrolní vzorky. Jejich koncentrace volte tak, aby se nacházely mezi body kalibrační křivky. Vzorky proměřte a vypočítejte procentickou odchylku od koncentrace, kterou jste připravili. Pak proměřte vzorek, který vám dodá učitel.

Nyní pro zvolenou vlnovou délku proměřte kalibrační křivku i pro transmittanci.  Pro toto měření zvolte v nabídce **Experiment** → **Změnit jednotky** možnost **Spektrometr 1** a **% Transmittance**. Proměřte body křivky a v nabídce **Analýza** zvolte funkci **Proložit křivku**. Otevře se vám panel **Proložení křivky**.

Stanovení koncentrace chromanu draselného



Vyzkoušejte různé nabídnuté možnosti a pro zobrazení zvolené možnosti stiskněte tlačítko **Aproximovat**. Možnost, která se vám bude zdát jako nejvhodnější, zvolíte pomocí tlačítka **OK**. Pro tuto možnost pak proměřte svoje kontrolní vzorky i vzorek poskytnutý učitelem.

Pro seznámení s další funkcí přístroje opište hodnoty naměřených transmitancí kontrolních vzorků a použijte proložení jinou křivkou.

Hodnoty transmitance pro body kalibrační křivky zůstanou zachovány. Hodnoty transmitance stanovených vzorků se vymažou. Nyní v hlavní nabídce zvolte **Analyzá** a možnost **Interpolace** (pozor, tu **horní**). Objeví se přímka s bodem, který se pohybuje po naměřené křivce. Až se v okénku funkce objeví hodnota transmitance, kterou jste předtím naměřili, opište si hodnotu koncentrace. Pro jednotlivé typy křivek odečtené hodnoty koncentrace kontrolních vzorků porovnejte s hodnotami získanými pomocí dříve zvoleného proložení a s hodnotami získanými při měření absorbance.

Analyzá	Vložit	Nastavení	Stránka	Ně
Přehrát...				
Přehraj poslední			Ctrl+W	
Odečet hodnot			Ctrl+E	
Interpolace				
Tečna				
Integrál				
Integrace pomocí maxim...				
Statistika				
Proložit přímkou				
Proložit křivkou...				
Model...				
Interpolace				
Legenda				
Přiblížit graf (Zoom In)			Ctrl++	
Oddálit graf (Zoom Out)			Ctrl+-	
Automatické měřtko				
Nakreslit předpověď				
Vytvořit předlohu				

Na fotometru je možno zadat na osu x i koncentraci v g/l. Proměřte křivku i pro tuto alternativu. V panelu **Mód** v položce jednotky vyplňte g/L. Látkové koncentrace vzorků, které jste použili pro předcházející měření kalibračních křivek, přepočtete na g/l. Nyní změřte absorbanci v závislosti na koncentraci vyjádřené v g/l. Po zaznamenání kalibrační křivky znovu proměřte kontrolní vzorky a vypočítejte pro ně procentickou odchylku od připravené koncentrace. Pak znovu, pro toto nastavení přístroje, proměřte vzorek zadaný učitelem.

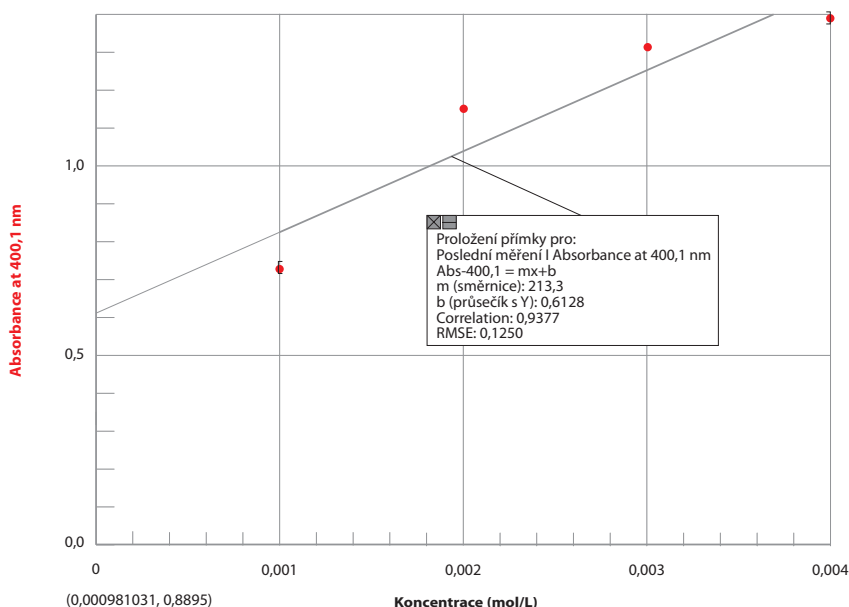
Závěr Do protokolu uveďte všechny způsoby stanovení a jejich chyby. Uveďte i hodnoty koncentrace zjištěné při jednotlivých typech měření u vzorku poskytnutého učitelem.

Stanovení koncentrace chromanu draselného

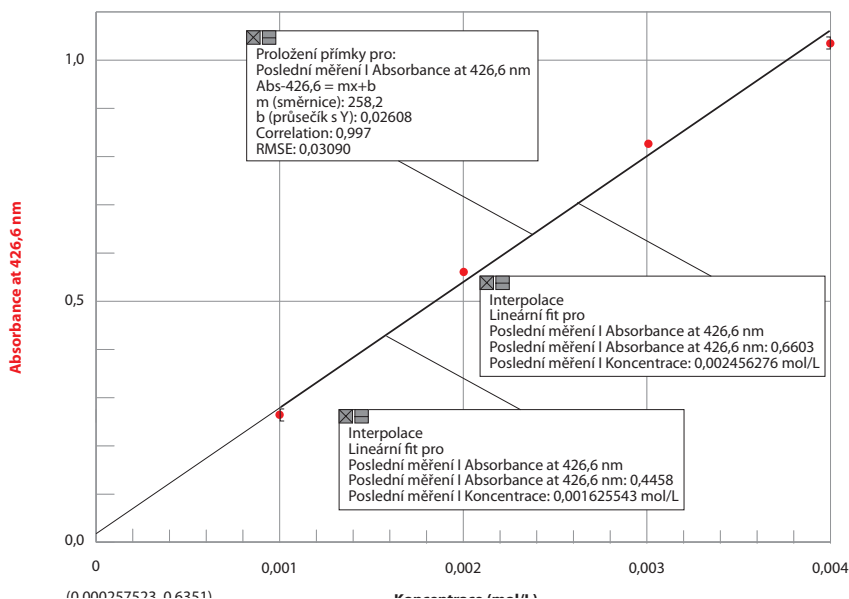
Aleš Mareček

- 0,1 M roztok chromanu (19,42 g/l) by měl připravit učitel, žáci by s pevným chromanem ani s jeho koncentrovanějším roztokem neměli přijít do kontaktu.
- Měření kalibrační křivky chromanu draselného bylo provedeno při vlnové délce 426,6 nm, kterou fotometr nabídl při proměřování vzorku o koncentraci 0,04 M. Pro nižší koncentrace, které byly pro měření připraveny, nabízel fotometr vlnovou délku 400 nm. Kalibrační křivka měřená při této vlnové délce vykazovala větší chybu (obecně je proto dobré, pokud nejsou výsledky měření uspokojující, prověřit i vlnové délky nabízené přístrojem pro měření jiných koncentrací). Pro porovnání je zde uvedena i křivka měřená se stejnými vzorky při vlnové délce 400 nm (absorbance vzorků pro kalibrační křivku by neměla příliš překračovat hodnotu 1).

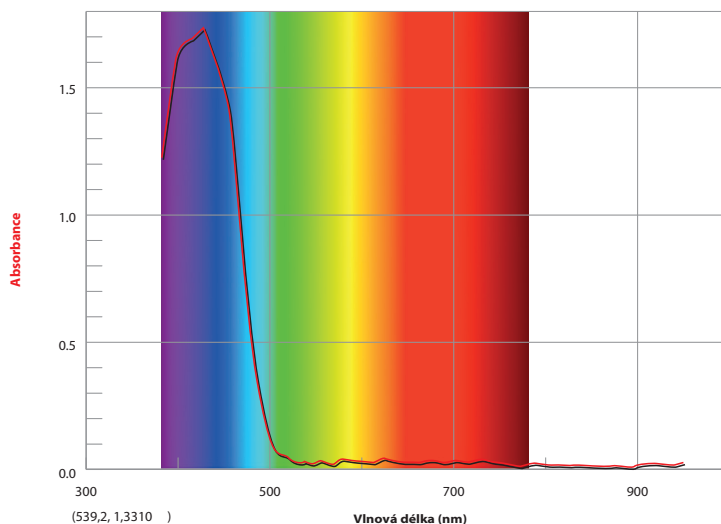
Kalibrační křivka měřená při vlnové délce 400 nm



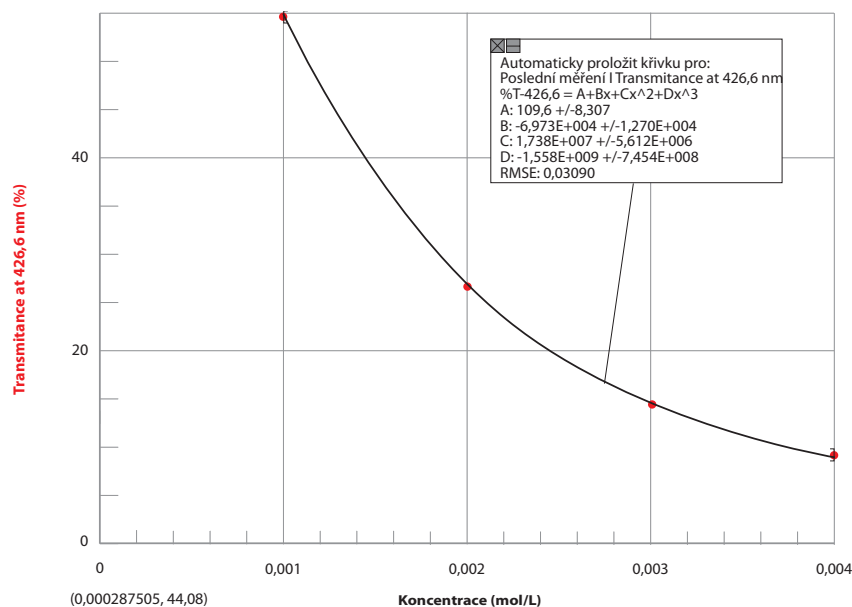
Kalibrační křivka měřená při vlnové délce 426,6 nm



Stanovení koncentrace chromanu draselného



Kalibrační křivka pro závislost transmittance na molární koncentraci proložená kubickou funkcí



- Pro měření závislosti koncentrace vyjádřené v g/l jsou přepočtené koncentrace následující:

0,004 M je 0,777 g/l
0,003 M je 0,583 g/l
0,002 M je 0,388 g/l
0,001 M je 0,194 g/l



Experimenty s Vernierem **Chemie**

Redakce: Mgr. Martin Krejčí, RNDr. Aleš Mareček CSc., Mgr. Pavel Böhm,
Mgr. Jakub Jermář, Mgr. Renata Řezníčková, RNDr. Eva Brunnová

Jazyková korektura: PhDr. Stanislav Zajíček

Fotografie: autoři úloh

Fotografie na obálce: Michal Šindelář

Grafická úprava: Mgr. Pavel Brabec

Sazba: RNDr. Ivo Pecl

Tisk: Zephiros, a. s.

Vydalo: Gymnázium Matyáše Lercha Brno, červen 2012

Náklad: 150 ks tiskem, digitálně zdarma na www.gml.cz/projekty/molapp
vydání první



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tato publikace vznikla díky operačnímu programu **Vzdělávání pro konkurenceschopnost** v projektu **Mobilní laboratoř přírodovědných předmětů**, který byl v letech 2011–2012 realizován na Gymnáziu Matyáše Lercha v Brně.