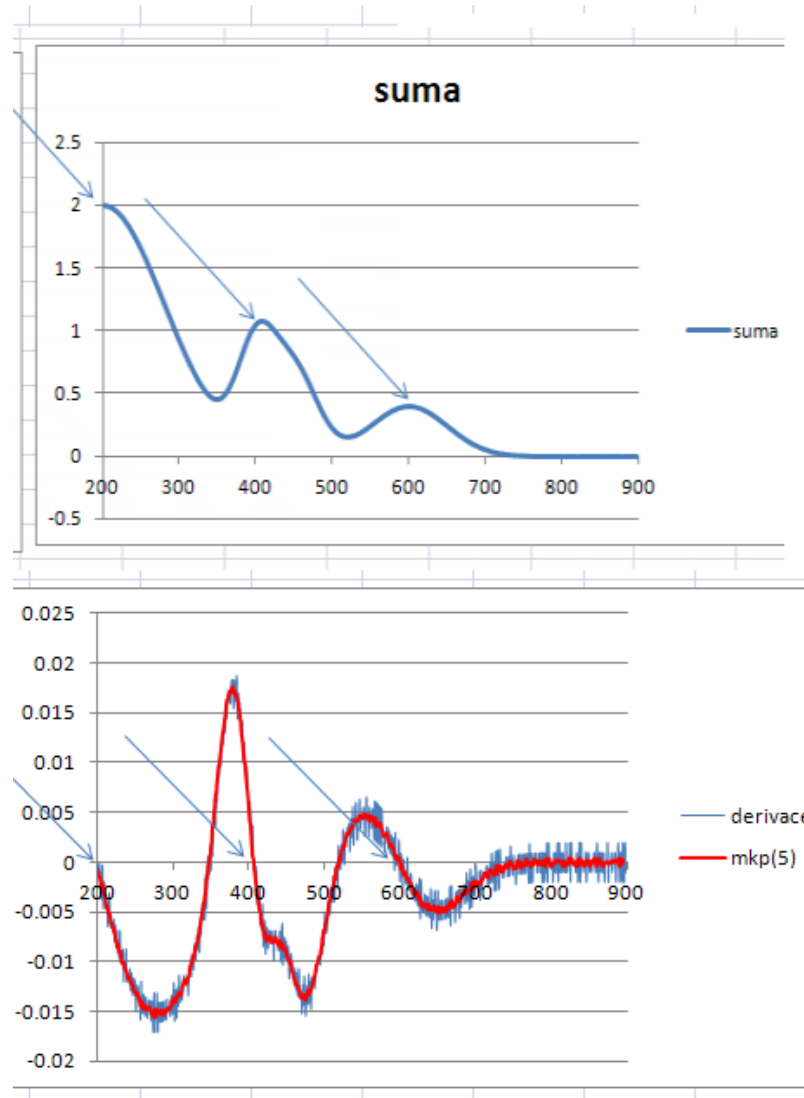
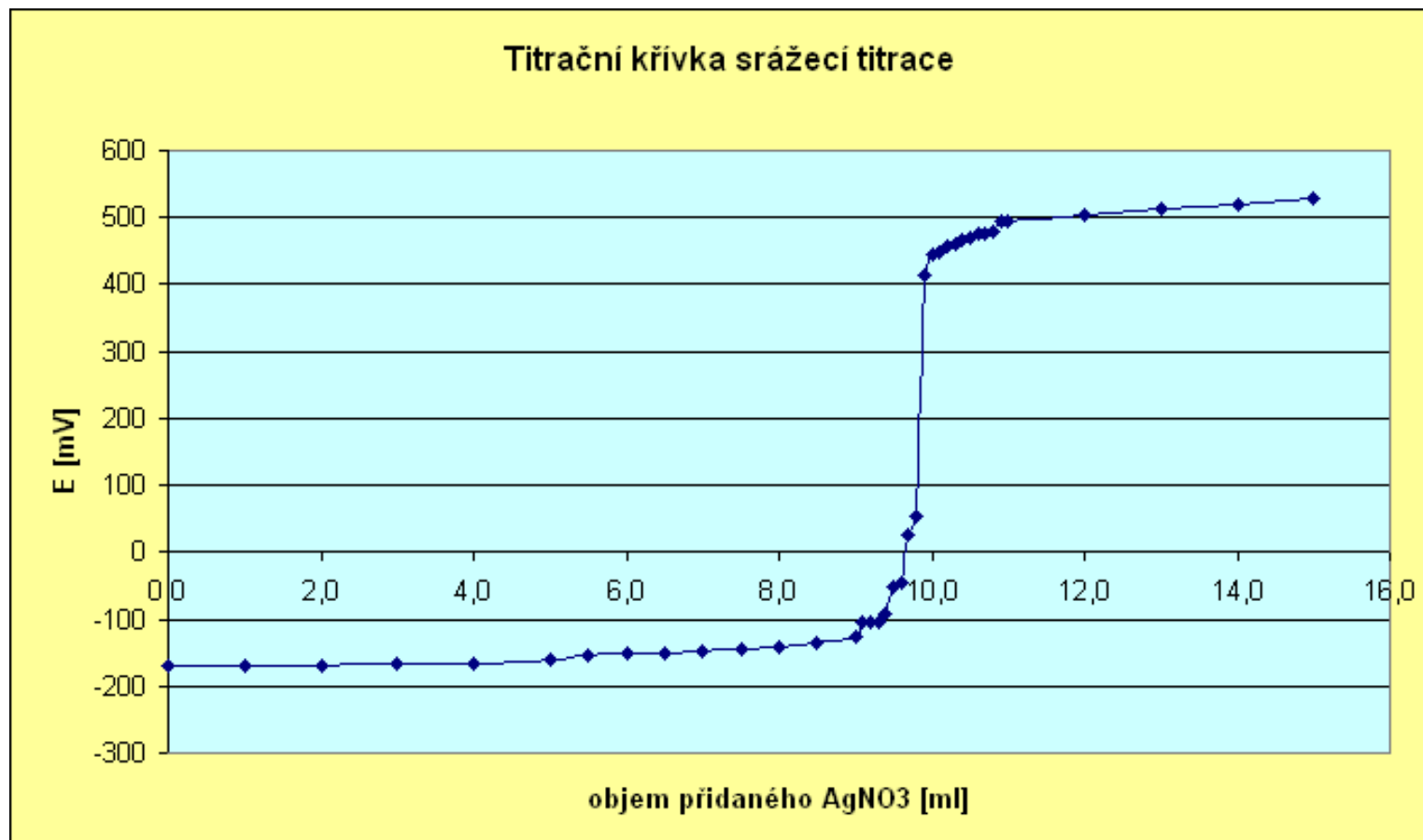


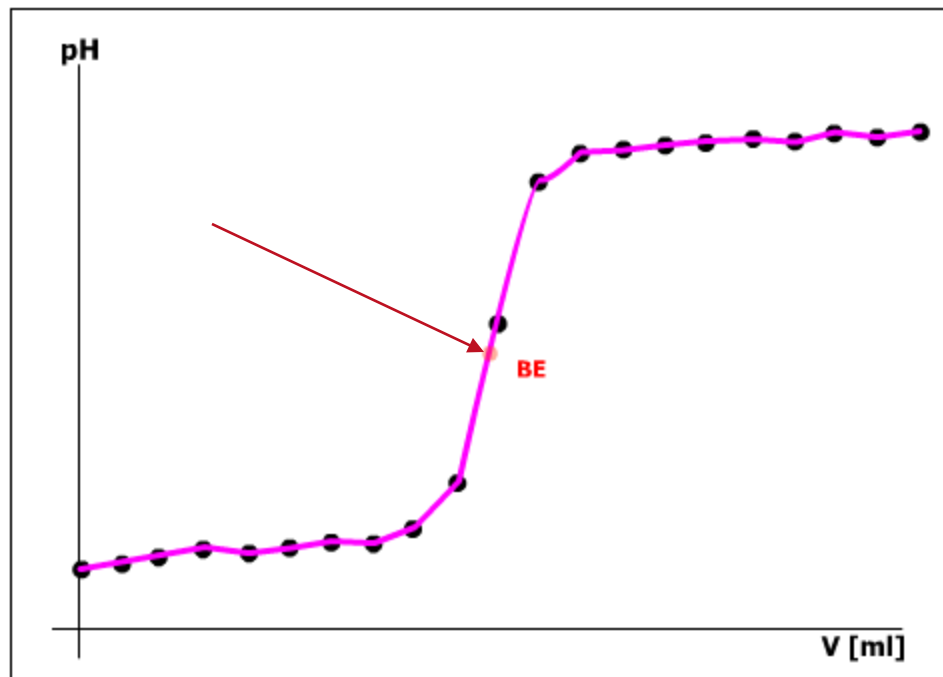
Derivační spektrofotometrie



Potenciometrická titrace



Určování bodu ekvivalence

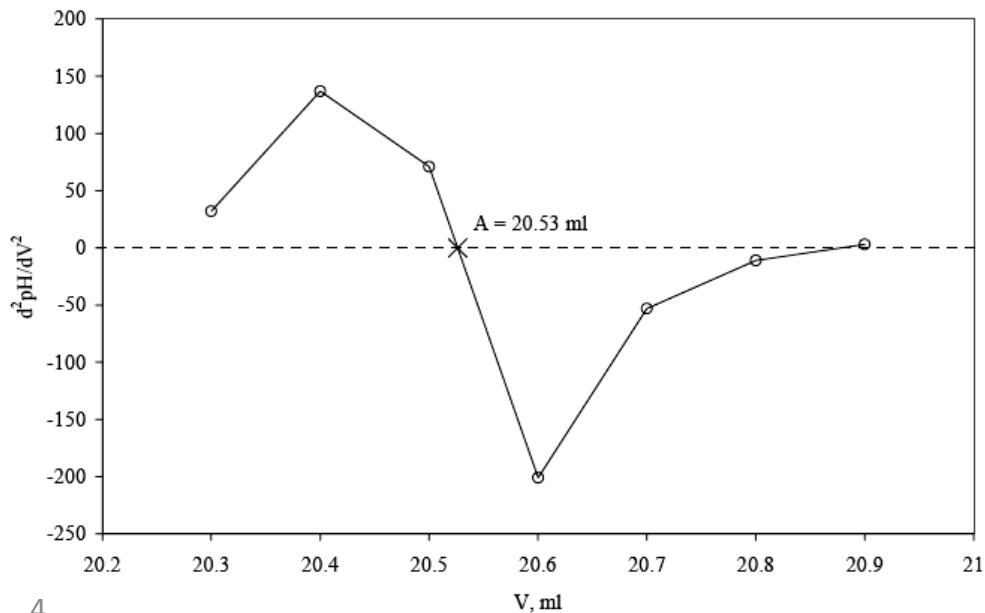


Metoda 2. derivace

Tab.2: Výpočet 1. a 2. derivace titrační křivky v okolí bodu ekvivalence

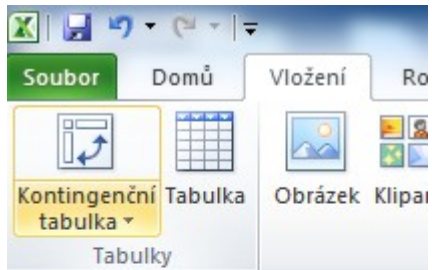
body titrační křivky		body křivky 1. derivace		body křivky 2. derivace	
V [ml]	pH	V* [ml]	dpH/dV	V** [ML]	d²pH/dV²
20.2	3.37				
20.3	3.77	20.25	4	20.3	32
20.4	4.49	20.35	7.2	20.4	137
20.5	6.58	20.45	20.9	20.5	71
20.6	9.38	20.55	28	20.6	-201
20.7	10.17	20.65	7.9	20.7	-53
20.8	10.43	20.75	2.6	20.8	-11
20.9	10.58	20.85	1.5		

Body křivky 2. derivace titrační křivky se vynesou do grafu a bod ekvivalence se určí jako průsečík této křivky s osou objemu (2. derivace = 0) - viz Obr.4.



$$V_{eq} = V_1 - pH''_1 \frac{V_2 - V_1}{pH''_2 - pH''_1}$$

Kontingenční tabulky



Vložit kontingenční tabulku

Kliknutím sem lze provést shrnutí dat pomocí kontingenční tabulky nebo vložit kontingenční graf.

Kontingenční tabulka usnadňuje uspořádání a shrnutí komplikovaných dat a přechod na detaily.

Vytvořit kontingenční tabulku

Zvolte data, která chcete analyzovat:

Vybrat tabulku či oblast
 Tabulka/oblast: konting.tab!\$A\$1:\$B\$76

Použít externí zdroj dat
 Zvolit připojení...
 Název připojení:

Zvolte umístění sestavy kontingenční tabulky:

Nový list
 Existující list
 Umístění: konting.tab!\$C\$10

OK Storno

Seznam polí kontingenční tabulky

Zvolte pole, které chcete přidat do sestavy:

pohlaví
 předmět

Přetáhněte pole do jedné z následujících oblastí:

Filtr sestavy
 Popisky sloupců
 Popisky řádků
 Hodnoty

předmět
 pohlaví
 Počet z předmět

Kontingenční tabulka 1

Chcete-li vytvořit sestavu, zvolte pole ze seznamu polí kontingenční tabulky.

Počet z předmět	Popisky sloupců	Bi	D	M	Tv	Celkový součet
Popisky řádků						
divka		16	11	9	9	45
chlapec		4	8	11	7	30
Celkový součet		20	19	20	16	75

Určování bodu ekvivalence

animace

<http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/pedf/js10/chemie/web/pages/gran.html>

Granova metoda

Tato metoda vychází ze znalosti matematických vztahů definujících teoretickou hodnotu pH (v případě redox reakcí potenciálu) titrovaného roztoku. Podstatou je nalezení takových transformací, které převedou titrační křivku na lineární funkci objemu.

Tab.3: Granova linearizace pro několik základních případů titračních křivek

typ titrace	F1	F2
titrace silné jednosytné kyseliny silnou jednosytnou zásadou	$(V_0+V) \cdot 10^{-pH}$	$(V_0+V) \cdot 10^{(pH-14)}$
titrace silné jednosytné zásady silnou jednosytnou kyselinou	$(V_0+V) \cdot 10^{(pH-14)}$	$(V_0+V) \cdot 10^{-pH}$
titrace slabé jednosytné kyseliny silnou jednosytnou zásadou	$V \cdot 10^{-pH}$	$(V_0+V) \cdot 10^{(pH-14)}$
titrace slabé jednosytné zásady silnou jednosytnou kyselinou	$V \cdot 10^{(pH-14)}$	$(V_0+V) \cdot 10^{-pH}$
redox n - počet elektronů přijatých jednou molekulou analytu (n_A) nebo titrantu (n_T); jde-li o odevzdané elektrony (oxidace), je n záporné; F – Faradayova konstanta ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); R – univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$); T – termodynamická teplota (K); π – potenciál (V) *	$V \cdot \exp\left(\frac{n_A \cdot F \cdot \pi}{R \cdot T}\right)$	$\exp\left(\frac{n_T \cdot F \cdot \pi}{R \cdot T}\right)$

* pozor, pokud by se dosadil potenciál v mV, nebyly by transformace lineární; výsledek by byl nikoliv "pouze 1000x větší" ale o 1000 řádů větší (nebo o 1000 řádů menší, v případě záporného exponentu)!!

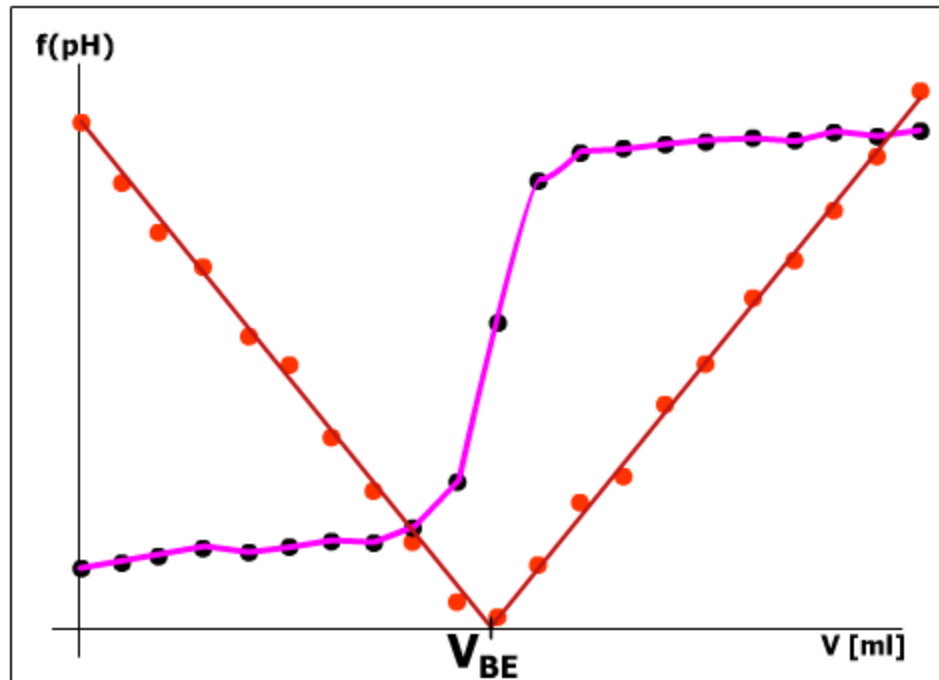
Praxe:

Ukázka užití Granovy metody je opět provedena na titrační křivce z Tab.1. Jde o případ titrace silné kyseliny silnou zásadou, a proto jsou linearizační transformace následující:

$$F_1 = (V_0+V) \cdot 10^{-pH}$$

$$F_2 = (V_0+V) \cdot 10^{(pH-14)}$$

Granova metoda



Určování bodu ekvivalence - numericky

Granova metoda

K vyhodnocení inflexního bodu titrační křivky (bod ekvivalence) je možné s výhodou použít početní **Granovu metodu**, neboť tato metoda nevyžaduje nezbytně velké množství naměřených hodnot v blízkosti bodu ekvivalence.

Pro body **před** bodem ekvivalence titrační křivky provedeme matematickou transformaci na klesající lineární závislost a vyneseme do grafu.

Podobnou matematickou transformaci provedeme i pro body titrační křivky **po** bodu ekvivalence a opět vyneseme do grafu v závislosti na objemu přidaného titračního činidla **V**. Tak dostaneme dvě přímky a z průsečíku obou přímek určíme **bod ekvivalence**.

Konduktometrická titrace

Při neutralizačních reakcích dochází ke změnám vodivosti v důsledku reakce



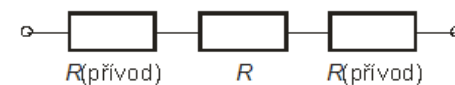
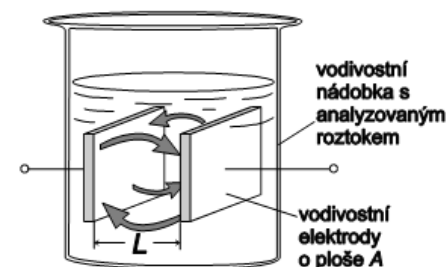
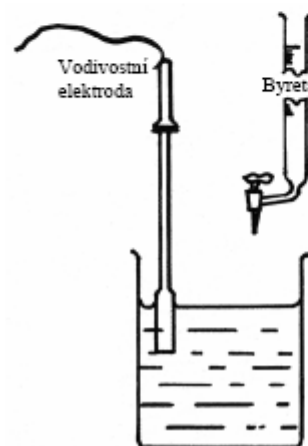
Konduktometrie je jedna z nejstarších elektrochemických metod, jejíž pomocí měříme elektrickou vodivost elektrolytů. Měření vodivosti, jehož cílem je stanovení koncentrace roztoku, se nazývá konduktometrie přímá. Měření změn vodivosti v závislosti na objemu přidávaného titračního činidla je principem konduktometrické titrace.

Postup při měření

1. Provedeme kalibraci ponorné vodivostní elektrody 0,1M roztokem KCl a zjistíme geometrickou konstantu K elektrody.
2. Do kádinky odpipetujeme 50 cm³ roztoku HCl o neznámé koncentraci a zjistíme jeho vodivost.
3. Z byřety postupně připouštíme k analyzovanému roztoku 0,1M roztok NaOH.
4. Po každém přidání roztoku NaOH kruhivým pohybem kádinky promícháme její obsah a změříme vodivost roztoku.
5. Hodnoty zapišeme do tabulky a vyneseme do grafu.


NaOH [cm ³]	0	5	10	15	18	20	22	25	30
G [S]									
σ [S·m ⁻¹]									

Nízkofrekvenční konduktometrie



Náhradní obvod ideální vodivostní nádoby

Korekce na objemové změny

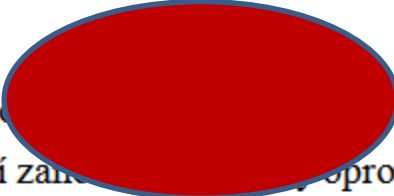
Korekce na objemové změny v průběhu titrace. Přídavkem odměrného roztoku dochází ke zvětšování objemu titrovaného roztoku, pokud je toto zvětšení malé (řekněme do 10%) můžeme je zanedbat (zahrnout do akceptovatelné chyby stanovení). Při větším objemovém nárůstu konduktometrické titrační křivky přestanou mít lineární průběh před a za ekvivalencí. Linearizaci těchto křivek dosáhneme korekcí na počáteční objem (V_0). Je-li koncentrace c při objemu V_0+v , odpovídá jí korigovaná koncentrace c_{kor} při objemu V_0 . Máme lineární závislost  na koncentraci a proto platí stejný vztah pro korekci z naměřené vodivosti ($1/R$) na vodivost korigovanou ($1/R_{kor}$), byla korigována na původní objem (V_0).

$$c(V_0+v) = c_{kor}V_0$$

$$c_{kor} = c(V_0+v) / V_0$$

$$(V_0+v) / R = V_0 / R_{kor}$$

$$1/R_{kor} = (V_0+v) / V_0R$$

Vodivostní titrační křivka $1 / R_{kor} = f(v)$, ale také závislost  sestává z lineárních úseků, i když objem přidaného odměrného roztoku (v) není zanedbatelný vzhledem k objemu roztoku titrovaného (V_0) na počátku titrace.