

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA CHEMIE

**VYUŽITÍ SENZORU NA MĚŘENÍ OXIDAČNĚ-REDUKČNÍCH
POTENCIÁLŮ K INOVACI LABORATORNÍCH ÚLOH**

Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Katharina Polívková

Chemie se zaměřením na vzdělávání

Vedoucí práce: Mgr. Jitka Štrofová Ph. D.

Plzeň, 2013

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

Plzeň, 30. června 2013

.....
vlastnoruční podpis

Poděkování

Chtěla bych poděkovat Mgr. Jitce Štrofové Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, za odborné rady a všestrannou pomoc. Také bych chtěla poděkovat Katedře chemie Pedagogické fakulty Západočeské univerzity v Plzni za ochotu a pomoc při psaní bakalářské práce. Díky patří také mým přátelům a rodině za trpělivost a podporu.

Obsah

1 Úvod	7
2 Teoretická část	8
2.1 Oxidačně-redukční děje	8
2.2 Galvanické články	9
2.3 Elektrické napětí elektrody, rovnovážné napětí článku	12
2.4 Elektrodotový potenciál, Nernstova rovnice	13
2.5 Standardní elektrodotový potenciál, standardní redukční potenciál	15
2.6 Elektrolýza	16
2.7 Praktické využití potenciometrických měření	16
3 Praktická část	18
3.1 Měřicí systém Vernier	18
3.1.1 Zařízení a součásti systému Vernier	18
3.1.2 Práce se systémem Vernier	22
3.2 Praktické úlohy	33
3.2.1 Manganometrické stanovení železnatých iontů	33
3.2.2 Manganometrické stanovení peroxidu vodíku	34
3.2.3 Jodometrické stanovení peroxidu vodíku	35
3.2.4 Jodometrické stanovení měďnatých solí	37
3.2.5 Oscilační reakce	38
3.3 Výsledky měření	39
3.3.1 Manganometrické stanovení železnatých iontů	41
3.3.2 Manganometrické stanovení peroxidu vodíku	44
3.3.3 Jodometrické stanovení peroxidu vodíku	48
3.3.4 Jodometrické stanovení měďnatých solí	51
3.3.5 Oscilační reakce	54
4. Závěr	58
Seznam literatury	59

1 Úvod

Moje práce je zaměřena na oxidačně–redukčních reakce a zejména na redoxní potenciál. Sledování hodnot elektrodoových potenciálů nachází široké uplatnění v analytické nebo fyzikální chemii.

Hlavním cílem mojí práce bylo sestavit praktické úlohy, při nichž by bylo možné využít senzor na měření oxidačně–redukčních potenciálů ORP –BTA od firmy Vernier, tyto úlohy vyzkoušet a vyhodnotit výsledky daných měření.

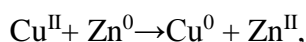
Práci jsem rozčlenila na část teoretickou a praktickou. V teoretické části se věnuji především problematice elektrodoových potenciálů a vybraným kapitolám, které jsou s touto oblastí úzce spojeny, jako jsou redoxní děje nebo galvanické články.

Praktická část je věnována popisu práce se senzorem na měření oxidačně–redukčních potenciálů a se softwarem LoggerPro. Podstatnou část tvoří náměty na úlohy využívající výše zmíněný senzor. Většina úloh je zaměřena na potenciometrické titrace, poslední z úloh se týká oscilačních reakcí. Součástí práce jsou také grafy a tabulky, v nichž jsou zpracována data z jednotlivých měření.

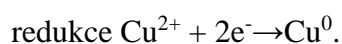
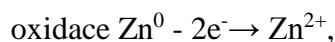
2. Teoretická část

2.1 Oxidačně-redukční děje^{1,2,3}

Jako oxidačně-redukční děj lze nazvat každý děj, při němž dojde k přenosu elektronů od jejich dárce (donoru) k příjemci (akceptoru). Každý takový děj lze formálně rozdělit na dva děje – *oxidaci* a *redukci*. Při oxidaci látka odevzdává elektrony, při redukci je přijímá. Látka, která způsobí oxidaci jiné látky a současně se sama redukuje, se označuje jako *oxidační činidlo*. Naopak *redukční činidlo* je látka, která je schopná jiné látky redukovat, přičemž se sama oxidauje. Při redoxních dějích dochází ke změně oxidačního čísla. Jako příklad uvádím reakci kovového zinku ponořeného do roztoku měďnaté soli:

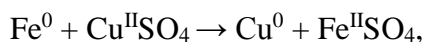


rovnice dílčích dějů mají tvar:

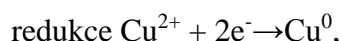
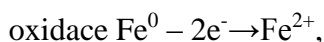


Měďnaté ionty působí jako oxidační činidlo a zinek naopak jako redukční činidlo. Kationty Cu^{2+} redukují na kovovou měď, oxidační číslo mědi se snižuje. Kovový zinek přechází do roztoku. Dochází k jeho oxidaci a jeho oxidační číslo se zvyšuje. Z toho vyplývá, že při redukci dochází ke snižování oxidačního čísla a u oxidace je tomu naopak. U oxidačně-redukčních dějů tedy dochází k převádění elektronů z látky oxidované na látku redukovanou.

Pro bližší ilustraci uvádím ještě jeden příklad redoxní reakce:



rovnice dílčích dějů mají tvar:



kde železo i měď jsou v elementárním stavu, jejich oxidační čísla jsou rovna nule. Železo se oxidauje z 0 na +2, přichází o 2 elektrony a zároveň působí jako redukční činidlo neboli dárce elektronů pro měď. U mědi dochází k redukci z oxidačního čísla 2 na 0 a působí jako oxidační činidlo neboli akceptor elektronů od zinku.

Při popisu oxidačně redukčních dějů se používá pojem *oxidační číslo*. Jednoduše lze říci, že oxidační číslo daného prvku je rovno náboji, který by daný prvek získal, pokud by elektrony předal elektronegativnějšímu partnerovi. U prvků, které se vyskytují v elementárním (nesloučeném) stavu, se oxidační číslo rovná nule.

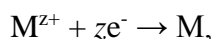
2.2 Galvanické články^{4,5}

Abych se dostala k samotnému pojmu elektrodoových potenciálů, musím nejdříve vysvětlit pojem galvanický článek. Je to systém tvořený dvěma poločlánky. Každý poločlánek sestává z *elektrody* (kov, uhlík – elektroda v užším slova smyslu) a *elektrolytu*. Tím může být jediné látka, která se v roztoku nebo tavenině štěpí na ionty. Elektrodoou v širším slova smyslu se rozumí celý poločlánek. Na fázovém rozhraní mezi elektrodoou a elektrolytem probíhají redoxní reakce, v jejichž důsledku na něm vzniká potenciálový rozdíl. Elektroda je systém složený z více fází, kde mezi dvěma elektricky vodivými fázemi nastane elektrochemická rovnováha.

Elektrodoou mohou tvořit pevné, kapalně či plynné látky (Ag, vodný roztok KCl, plynný chlor).

Existuje několik typů elektrod:

Elektrody prvního druhu – na tomto typu elektrod se ustavuje rovnováha na rozhraní kov/roztok:



kde M je kov a z je nábojové číslo iontu kovu. Ve většině případů jsou elektrody prvního druhu kovové (Zn, Cu) nebo plynové (H₂, Cl₂), jež jsou zanořené do roztoků obsahujících odpovídající ionty kovu nebo nekovu:

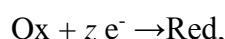
- **Kationtové** - kovové (kov|kation), amalgamové (amalgam kovu|kation), plynové (Pt|Pt- čerň|plyn X₂)
- **Aniontové** - plynové (Pt|Pt -čerň|plyn Y₂), nekovové (Pt|nekov (l, s)|ionty Z⁻).

Elektrody druhého druhu – elektrodoový děj lze popsat dvěma elementárními reakcemi, průchod elektrického proudu je spojený s přenášením aniontů.

- **Kalomelová elektroda** – je tvořena rtuťí pokrytou vrstvou Hg₂Cl₂ ponořenou v roztoku KCl

- **Chloridostříbrná elektroda** – tvoří ji stříbrný drátek či plíšek pokrytý jemnou vrstvou tuhého chloridu stříbrného a všechno je ponořeno do roztoku obsahujícího chloridové ionty.

Oxidačně-redukční elektrody- tvoří je ušlechtilý kov (nejčastější je Pt, může být Ag či Hg), jenž je ponořen do roztoku dvou rozpustných forem stejné látky, která je v různém stupni oxidace. Kov funguje jako zprostředkovatel výměny elektronů, není chemicky aktivní. Obecnou reakci oxidace/redukce na elektrodě lze zapsat:



kde z je počet vyměněných elektronů.

Iontově-selektivní elektrody – jejich podstata spočívá v existenci membránových potenciálů. Dva roztoky obsahují elektrolyty a neelektrolyty, které mají různou koncentraci, a v jednotlivých roztocích jsou oddělené membránou propouštějící veškeré částice vyjma jednoho druhu iontů. Důsledkem jsou různé tlaky v obou roztocích a na rozhraní mezi nimi (po ustavení rovnováhy). Rozhraní je tvořené polopropustnou membránou, vznikne rozdíl potenciálů neboli *membránový potenciál*. Mezi tyto elektrody patří skleněná elektroda.

Hodnoty standardních redukčních potenciálů vybraných elektrod jsou uvedeny v tabulce 1⁶.

Tabulka 1 **Hodnoty standardních redukčních potenciálů vybraných elektrod** $t=25^\circ\text{C}$

Elektrody prvního druhu		
elektroda	elektrodová reakce	E^0 (V)
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
H^+/H_2	$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,763
Cl_2/Cl^-	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	+ 1,360
Elektrody druhého druhu		
$\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \square \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{Cl}^-$	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+ 0,268

Oxidačně-redukční elektrody		
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \square \text{Cu}^+$	+ 0,167
$\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2 e^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2 \text{Cl}^-$	+ 0,68

Pokud se spojí dvě vhodné elektrody neboli poločlánky, vznikne tzv. **elektrochemický článek**. Obě elektrody se musí vodivě spojit takovým způsobem, aby ionty měly možnost přecházet z jednoho roztoku do druhého. Jsou dva základní typy elektrochemických článků, a to **článek s převodem**, kde jsou roztoky rozdílné a transport iontů vede přes kapalinové rozhraní k nevratným jevům v každém z elektrolytů, a **článek bez převodu**, u kterého jsou stejné roztoky a není zde kapalinové rozhraní. Články se dělí do několika skupin:

Chemické články bez převodu

Jeden společný elektrolyt pro obě elektrody, což je například článek tvořený vodíkovou a chloridostříbrnou elektrodou. Tyto články jsou používány ke stanovení standardních potenciálů aj.

Chemické články s převodem

Typický je *Daniellův článek*, u kterého jde o soustavu tvořenou roztokem CuSO_4 a v něm ponořenou Cu elektrodou, a roztokem ZnSO_4 a v něm ponořenou Zn elektrodou. Tyto elektrody (poločlánky) jsou spojeny průlinčitou přepážkou- diafragmou nebo solným můstkem, což zpomalí difuzi a brání míchání roztoků. Pokud se obě kovové elektrody spojí vodičem, bude na zinkové elektrodě docházet k oxidaci a na Cu elektrodě k redukcí a soustavou bude procházet elektrický proud.

Elektrodové koncentrační články

U tohoto typu článků je hnací silou rozdíl v koncentracích elektroaktivní látky na elektrodách. Mohou být *amalgamové* a *slitinové*, kde je různá koncentrace rozpuštěného kovu v elektrodách, nebo *plynové*, u kterých je různý tlak daného plynu na elektrodách.

Elektrolytové koncentrační články

Zde je hnací silou rozdíl v koncentracích elektroaktivní látky v elektrolytu. U tohoto typu článků je potřeba vysvětlit pojem *difuzní potenciál*. Mezi roztoky vzniká

rozhraní, kde díky koncentračním gradientům difunduje rozpuštěná látka z koncentrovanějšího do zředěnějšího roztoku. Přitom se rozdílné ionty pohybují v kapalině různými rychlostmi, takže vzniká potenciálový spád, protože difundují nabitě částice. Vzniklý potenciálový spád ovlivňuje rychlost, jakou se nabitě částice pohybují rozhraním, a to následujícím způsobem: více pohyblivý ion je rychlejší a nabíjí zředěnější roztok až na svůj náboj, jenž odpuzováním zpomalí další pohyblivější ionty a ionty s opačným nábojem urychluje. Dochází k vyrovnání rychlostí obou iontů a probíhá difuze soli jako celku. Elektrolytové články mohou být *s převodem*, nebo *bez převodu*.

První z nich jsou sestavené způsobem, že se dva roztoky o různé koncentraci stýkají pomocí průlinčité stěny. U tohoto typu je difuzní neboli membránový potenciál vznikající na rozhraní zahrnutý v rovnovážném napětí článku, které je naměřeno, a podle hodnoty lze zjistit velikost difuzního potenciálu.

Druhé z nich se vytvoří, pokud se spojí dva stejné články lišící se jen v koncentraci elektrolytu naproti sobě. Tyto články umožňují experimentální zjišťování středních aktivit či aktivitních koeficientů.

Poločlánky lze také spojit *solným můstkem*, což je nejčastěji U-trubice (např. oba konce uzavřeny pomocí porézního materiálu), která je naplněná nasyceným roztokem NH_4NO_3 nebo KCl a kationty i anionty mají převodová čísla skoro stejná. Přenášení náboje přes obě rozhraní zprostředkovávají ionty roztoků v můstku, protože jsou oproti iontům v roztocích elektrod ve velkém nadbytku. Vznikají nové difuzní potenciály, které jsou malé a namířené proti sobě, proto je celkový potenciál zanedbatelný.

2.3 Elektrické napětí elektrody, rovnovážné napětí článku^{4,5}

Elektrické napětí elektrody $\Delta\phi$

Tímto pojmem se rozumí rozdíl elektrických potenciálů mezi roztokem a elektrodou, neboli ustavení rovnováhy mezi roztokem a elektrodou. Tato rovnováha je vlastně způsobena tím, že kovy mají tendenci vylučovat do roztoků svoje ionty. Na druhé straně mají ionty z roztoku tendenci přijmout při styku s elektrodou od ní elektrony, které chybí, a vyloučí se na elektrodě ve formě kovu. Tyto dva opačné děje vedou k tomu, že se nakonec ustaví rovnováha mezi kovem, z něhož je elektroda, a jeho ionty v elektrolytu. Při tomto rovnovážném stavu se mezi elektrodou a elektrolytem

nachází rovnovážný rozdíl elektrických potenciálů (určité rovnovážné napětí). Jeho hodnota i polarita je určena jednou z opačných tendencí kovu, a to tou převládající. Elektrické napětí elektrody je dané vztahem:

$$\Delta\varphi = \varphi_m - \varphi_1$$

kde φ_m je elektrický potenciál elektrody a φ_1 je elektrický potenciál roztoku. Jestliže je φ_m větší než φ_1 , je celková hodnota elektrického napětí elektrody kladná ($\Delta\varphi > 0$)

Rovnovážné napětí článku E

Tato veličina představuje rozdíl elektrických potenciálů elektrod spojených v galvanický článek kovovým vodičem. Toto rovnovážné napětí článku je vlastně důvodem pohybu elektronů ve vodiči a je definováno vztahem:

$$E = \Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1,$$

kde $\Delta\varphi_2$ je celková hodnota elektrického napětí na elektrodě 2 a $\Delta\varphi_1$ je celková hodnota elektrického napětí na elektrodě 1.

Hodnota může být kladná či záporná, záleží na tom, zda je za elektrodu 2 zvolen kladný nebo záporný pól článku. Pokud neprochází proud, rovná se rovnovážné napětí článku napětí mezi elektrodami. Pokud je třeba zjistit E u galvanického článku, zvolí se jako elektroda 1, na které probíhá samovolná oxidace (při spojení článku vnějším obvodem), jako *záporný pól článku*. Za elektrodu 2 se vždy volí *kladný pól článku*. Tímto postupem je hodnota E vždy kladná.

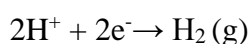
2.4 Elektrodotový potenciál, Nernstova rovnice^{4,5}

Elektrodotový potenciál

Pokud v systému dojde k převodu částic bez náboje mezi fázemi, je podmínkou rovnováhy za konstantního tlaku a teploty *rovnost chemických potenciálů složek u všech fází*. Látkový přenos a přenos náboje dává dohromady elektrochemický potenciál. Chemický potenciál je závislý na aktivitě i -té složky, fázový potenciál se rovná práci potřebné k přenosu jednotkového náboje z určité vzdálenosti do dané fáze. Pokud bude náboj procházet fázovým rozhraním, budou se uplatňovat práce elektrická a práce chemická (spojená s přenosem látky přes fázové rozhraní). Díky vlivu elektrických sil dojde na rozhraní fází kov-roztok k nerovnoměrnému rozdělení náboje, pod jehož vlivem

je průběh potenciálu na rozhraní. Takto vznikne elektrická dvojvrstva, kterou tvoří náboj v kovu a solvatované ionty v roztoku.

U každého poločlánku je rozdíl fázových potenciálů charakteristickou, ale neměřitelnou veličinou. Aby se zabránilo problémům při měření fázových potenciálů, zvolí se do soustavy snadno definovaný systém, tzv. *referentní elektroda* neboli *standard*. Tím byla zvolena *standardní vodíková elektroda*. Je to elektroda, která je pokryta platinovou černí a je sycena plynným vodíkem o aktivitě rovné jedné (tuto aktivitu má plynný vodík při standardním tlaku $p^0 = 101,325$ kPa). Elektroda je ponořena do roztoku vodíkových iontů H^+ , které mají jednotkovou aktivitu $a_{H^+} = 1$. Probíhá na ní reakce:

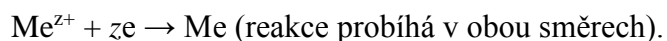


kteřá má standardní redukční potenciál $E^0(H^+/H_2)$. Pokud se spojí nakrátko kovová elektroda s negativním standardním potenciálem (oproti standardní vodíkové elektrodě) s vodíkovou elektrodou, dojde k vývoji vodíku z vodného roztoku.

Vodíková elektroda má nulový potenciál, čímž se vytvořila relativní stupnice potenciálů. Pojmem elektrodový potenciál se tedy rozumí potenciální diferencí oproti standardní vodíkové elektrodě.

Nernstova rovnice

Tato rovnice vyjadřuje závislost rovnovážného napětí článku na složení neboli říká, jak dochází ke změně elektrického napětí elektrody se změnou aktivit složek, které se účastní elektrodového děje, a umožňuje vypočítat standardní elektrodový potenciál E^0 (standardní rovnovážné napětí). U libovolné kovové elektrody platí:



Pro její potenciál platí:

$$E_{Me} = E^0_{Me} + \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{z^+}},$$

kde z^+ je oxidační číslo kovu v roztoku, R je univerzální plynová molární konstanta, T absolutní teplota, F Faradayova konstanta (96487 C mol $^{-1}$) a $c_{Me^{z^+}}$ je koncentrace daných iontů v roztoku.

Nernstova rovnice se běžně uvádí ve tvaru s aktivitami složek:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b},$$

kde a jsou aktivity složek a horní indexy představují stechiometrické koeficienty látek účastnících se reakce, kde jsou v čitateli aktivity produktů a ve jmenovateli aktivity výchozích látek. Tato podoba Nernstovy rovnice je uvedena v kapitole 3.2.1.

2.5 Standardní elektroodový potenciál, standardní redukční potenciál^{4,5,7,8}

Standardní elektroodový potenciál

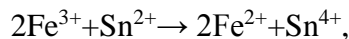
Tímto pojmem se rozumí potenciál, který má elektroda při jednotkových aktivitách všech složek, které se účastní přenosu náboje na dané elektrodě. Je to veličina pro danou elektrodu charakteristická, a pokud seřadíme kovové elektrody podle hodnot jejich standardních potenciálů, vznikne tzv. *řada napětí kovů*:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Cu, Hg, Ag, Au.

Zleva doprava rostou hodnoty standardních elektroodových potenciálů. Směrem k pozitivním potenciálům roste stabilita kovů. a naopak je těžší je oxidovat. Kovové elektrody mají tedy buď pozitivní, nebo negativní hodnoty standardních potenciálů, a to vůči standardu, jímž byla zvolena vodíková elektroda.

Standardní redukční potenciál

Podobným způsobem lze uspořádat také standardní potenciály oxidačně-redukčních systémů. Pokud by se spojily dvě redoxní elektrody do článku, bude na elektrodě, která má negativnější potenciál, docházet k oxidaci, a na elektrodě s kladnějším potenciálem k redukci. Na základě údajů o standardních redoxních potenciálech lze například vypočítat rovnovážnou konstantu systému, u něhož dojde k oxidačně-redukční reakci. To mohou demonstrovat na příkladu reakce



která může také proběhnout v článku: Pt|Sn²⁺, Sn⁴⁺||Fe²⁺, Fe³⁺|Pt. Z tabelovaných hodnot standardních redoxních potenciálů získám standardní elektromotorické napětí udávající hodnotu, jež má rovnovážná konstanta:

$$\Delta E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = \frac{RT}{2F} \ln K_a.$$

Při teplotě 298 K platí:

$$0,771 - 0,153 = 0,029 \log K_a,$$

$$21,3 = \log K_a$$

Tato hodnota poukazuje na fakt, že železité ionty skoro úplně zoxidují cínaté ionty na cíničité.

2.6 Elektrolýza^{4,5}

Elektrolýzu je možné také popsat jako rozklad pomocí elektrického proudu. Pokud se do soustavy, kterou tvoří dvě kovové elektrody a elektrolyt, dodá elektrická práce, dojde k reakci, jež by samovolně probíhala opačným směrem. Pokud dojde ke styku kovové elektrody s elektrolytem obsahujícím příslušné ionty, ustaví se dynamická rovnováha. Z kovu přechází určité množství iontů do elektrolytu a naopak. To znamená, že i během rovnováhy prochází mezi elektrolytem a elektrodou elektrický proud v obou směrech. Hodnota tohoto proudu je charakteristická pro elektrodovou reakci a vnější proud je nulový. Při elektrolýze probíhá na záporné elektrodě (katodě) redukce. Je zde přebytek elektronů a ionty, které se ke katodě přiblíží, je od ní přijmou. Dojde k redukci. Na kladné elektrodě (anodě) je tomu naopak, ionty zde odevzdávají elektrony, dochází tedy k oxidaci. Oxidačně-redukční děje probíhají na rozhraní elektroda – elektrolyt.

2.7 Praktické využití potenciometrických měření^{9,10}

Stanovení standardních redukčních potenciálů

Elektrodový potenciál nelze změřit absolutně, ale lze ho pouze srovnat s tzv. referenčním systémem, kterým je nejčastěji standardní vodíková elektroda. Pohodlnější je ale práce s elektrodami druhého druhu (např. kalomelová, chloridostříbrná), jež mají známý potenciál. Samotné měření se provádí tak, že se měřená elektroda (měrná/indikační) spojí s referenční elektrodou.

Redoxní a potenciometrické titrace

Při redoxních titracích se využívají roztoky oxidačních či redukčních činidel, kterými je analyt v roztoku stanovován oxidací nebo redukcí. Tyto titrace se rozdělují podle činidla použitého v odměrném roztoku a používají se pro stanovení různých

anorganických i organických látek, jež je možné oxidovat či redukovat. Mezi nejdůležitější redoxní titrace patří *manganometrie*, pomocí níž lze stanovit přímo například peroxidy a nepřímo například vápník. U manganometrie je odměrným roztokem manganistan draselný, který funguje jako silné oxidační činidlo, a to především v kyselém prostředí, ale i v neutrálním či slabě zásaditém. Jako základní látky pro stanovení titru se při manganometrii používají dihydrát kyseliny šťavelové, oxid arsenitý nebo Mohrova sůl (hexahydrát síranu železato-amonného). Další důležitou redoxní titrací je například *bromatometrie* sloužící ke stanovení cínatých, antimonitých a arsenitých sloučenin nebo organických sloučenin jako je fenol či hydrazin. Dále *jodometrie* sloužící ke stanovení antimonu a cínu či siřičitanů a sulfidů (zpětná titrace jodu thiosíranem).

Průběh redoxních titrací lze sledovat také *potenciometricky*. Při měření se měrná elektroda spojí s některou z referenčních elektrod v článku, u kterého se během titrace měří rovnovážné napětí. Když nastane bod ekvivalence, dojde náhle ke změně koncentrace titrovaných iontů. Ty svojí aktivitou určují potenciál měrné elektrody, takže dojde i k náhlé změně napětí článku. Touto metodou lze sledovat např. průběh oxidačně-redukčních dějů indiferentními elektrodami.

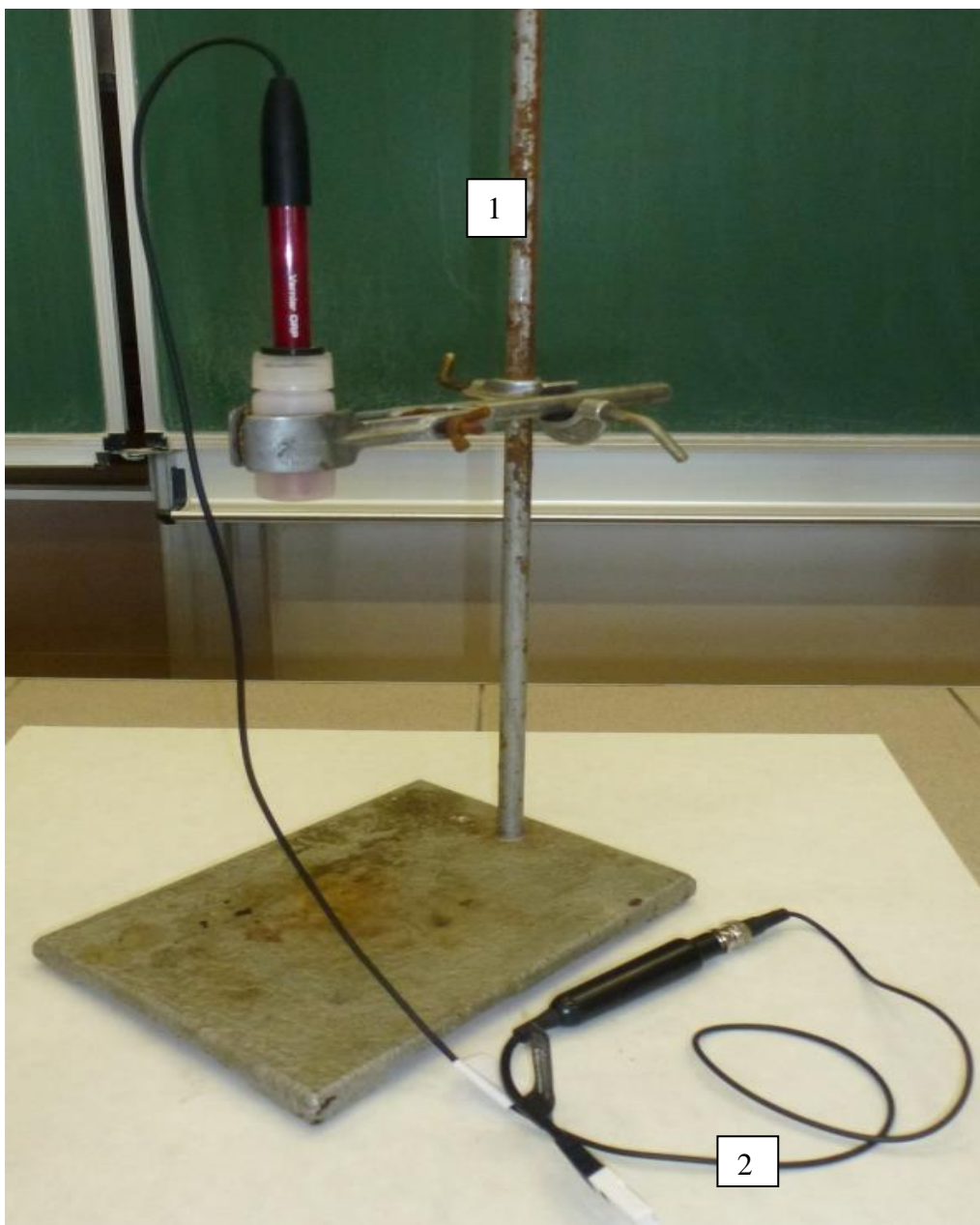
3 Praktická část

3.1 Měřicí systém Vernier

3.1.1 Zařízení a součásti systému Vernier

V praktických úlohách jsem používala systémem Vernier, a to následující komponenty:

- ORP – BTA senzor oxidačně – redukčního potenciálu
- DropCounter – čítač kapek
- Go!Link rozhraní – možné použít jen pro digitální zapojení, např. pro čítač kapek DropCounter
- LabQuest Mini rozhraní – možné použít jak pro analogové, tak pro digitální vstupy (zapojení ORP – BTA senzoru)
- počítač s nainstalovaným softwarem – programy Logger Pro a Logger Lite; v mé práci jsem se zaměřila na práci s programem Logger Pro



Obr. 1 **ORP - BTA senzor (senzor oxidačně – redukčních potenciálů)**

1 Červený měřicí platinový poločlánek v odkládacím roztoku pufru (KCl);

2 Černá platinová referenční Ag/AgCl elektroda, zakončená konektorem pro digitální vstup.

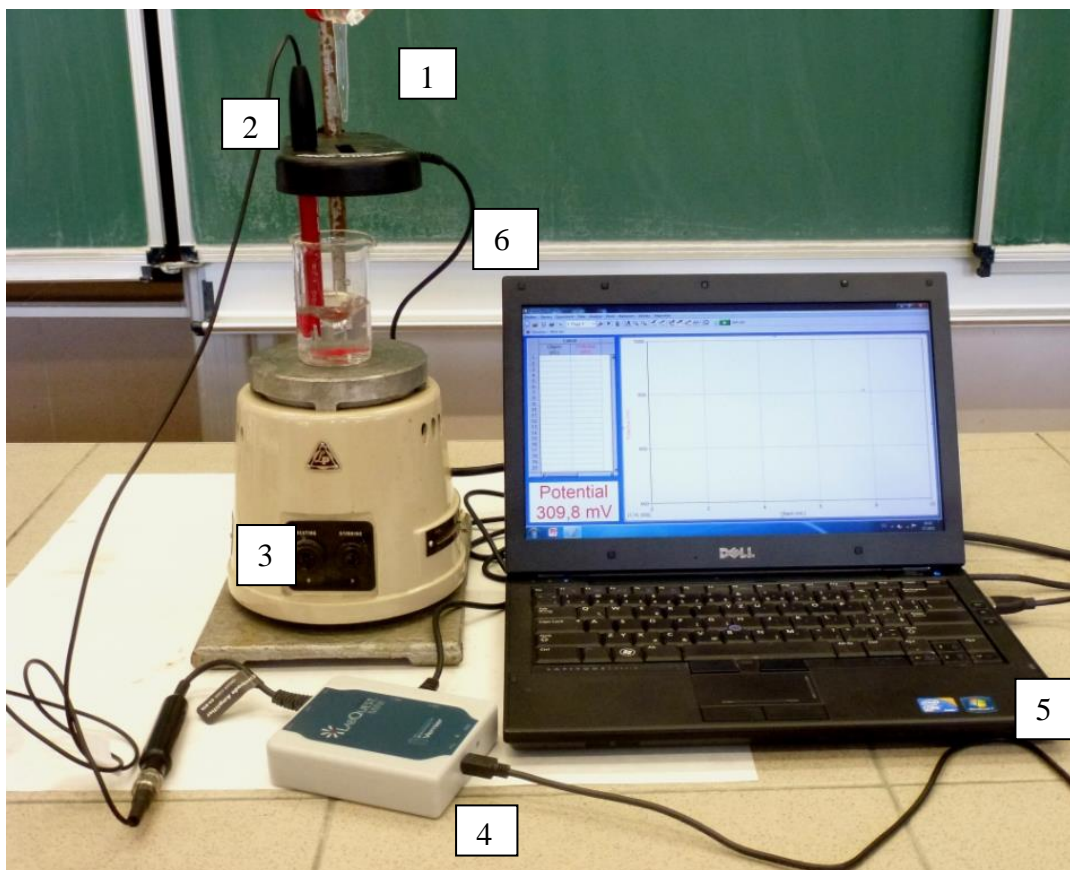


Obr. 2 Rozhraní LabQuest Mini a Go!Link



Obr. 3 Čítač kapek DropCounter

Upevnění čítače kapek na stojan; čítač je zakončený konektorem pro digitální vstup.



Obr. 4 **Kompletní titrační aparatura**

1 byreta 25 cm³, 2 ORP - BTA senzor, 3 elektromagnetická míchačka, 4 rozhraní LabQuest Mini, 5 počítač s prostředím programu LoggerPro, 6 čítač kapek DropCounter

3.1.2 Práce se systémem Vernier

V této části práce se zaměřím na vysvětlení práce se senzorem ORP – BTA, způsoby zapojení jednotlivých součástí a na práci s programem LoggerPro.

Způsoby zapojení

Můžeme využít rozhraní LabQuest Mini, které je uzpůsobené jak pro analogové (DropCounter), tak pro digitální vstupy (ORP senzor). Rozhraní Go!Link je uzpůsobené pouze pro analogové vstupy (Obr. 2 a 5).



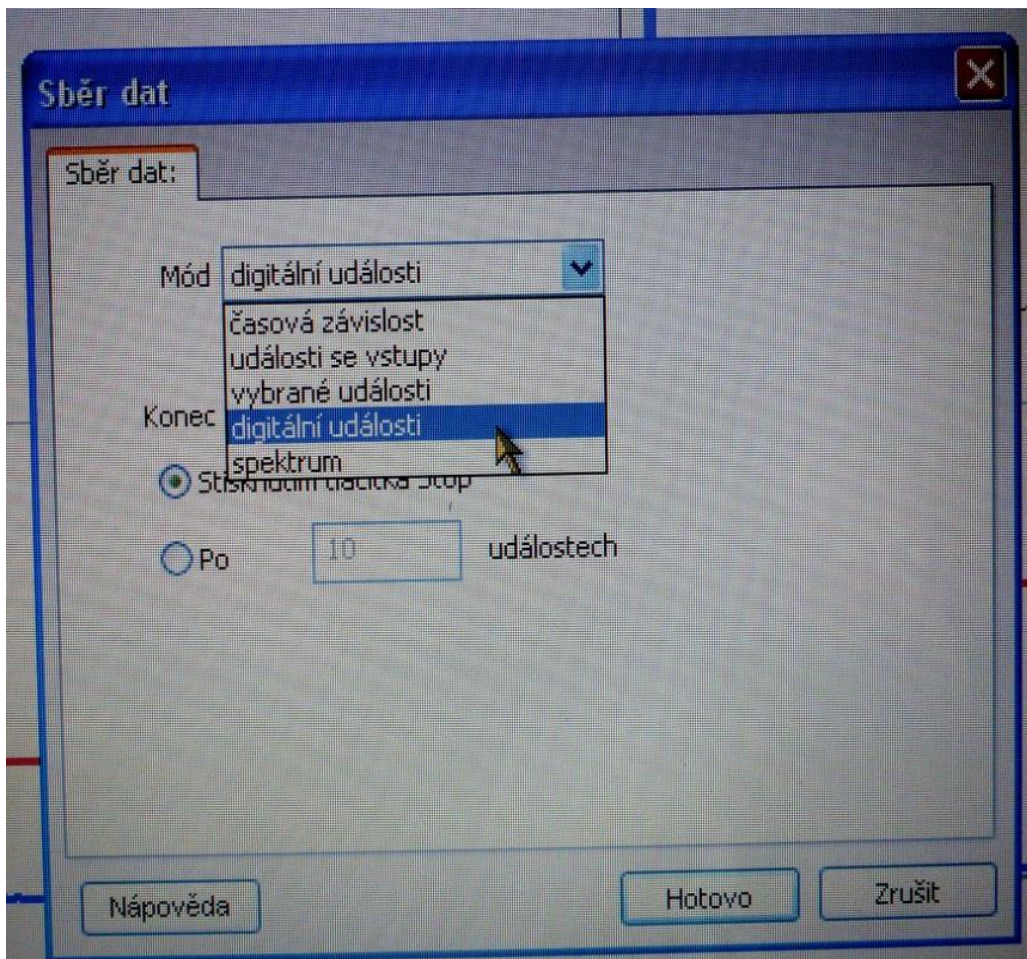
Obr. 5 Rozhraní LabQuest Mini

1 analogové vstupy označené CH1 – CH3; 2 USB vstup pro připojení k počítači; 3 digitální vstupy označené DIG1 a DIG2.

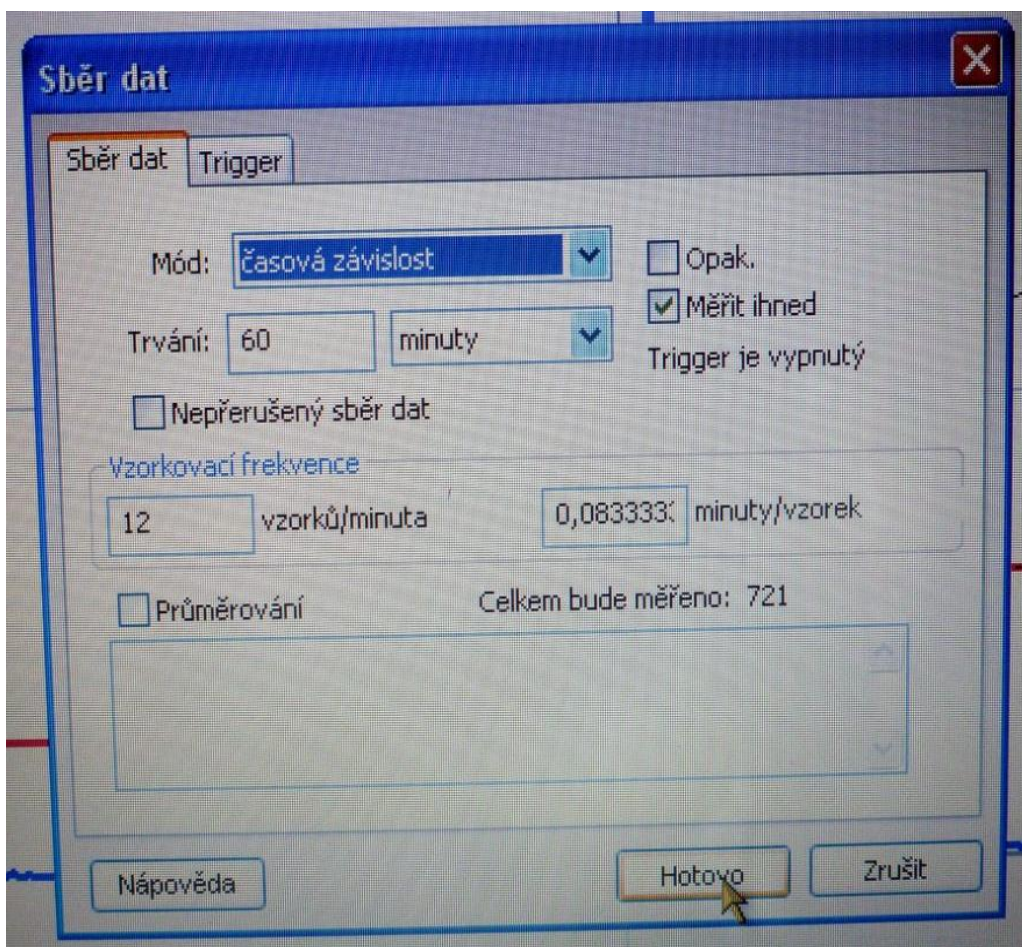
Sestavení aparatury a zahájení práce v programu LoggerPro

Na stojan jsem upevnila byretu a čítač kapek DropCounter. Zapojila jsem magnetickou míchačku do sítě, do kádinky s připraveným roztokem jsem vložila míchadélko a umístila jsem ORP – BTA senzor na čítači kapek tak, aby byla elektroda ponořena v roztoku. ORP senzor jsem upevnila přes kulatý otvor v čítači kapek. Byretu jsem upevnila tak, aby odměrný roztok odkapával mezerou v čítači kapek. Čítač tak může snímat přesný objem vyteklého odměrného roztoku. K počítači jsem připojila rozhraní LabQuest Mini přes USB vstup. K rozhraní jsem připojila přes digitální vstup ORP – BTA senzor, přes analogový vstup čítač kapek DropCounter (Obr. 4). Otevřela jsem program LoggerPro, který rozpoznal senzor ORP – BTA. Ze záložky *Experiment* jsem vybrala možnost *Sběr dat* a v okně jsem zvolila z kolonky *Mód* možnost *Digitální události* a stiskla jsem *Hotovo* (Obr. 6). U oscilačních reakcí jsem z kolonky *Mód* zvolila možnost *Časová závislost*, protože jsem sledovala cyklicky se opakující změny potenciálu

v závislosti na čase (Obr. 7). Sběr dat jsem zahájila stisknutím zeleného tlačítka *Sběr dat* v pravé horní části okna programu. Experimenty jsem ukončila stisknutím červeného tlačítka *Zastavit sběr dat*.



Obr. 6 Nastavení sběru dat pro měření s digitálními vstupy



Obr. 7 Nastavení sběru dat při oscilačních reakcích

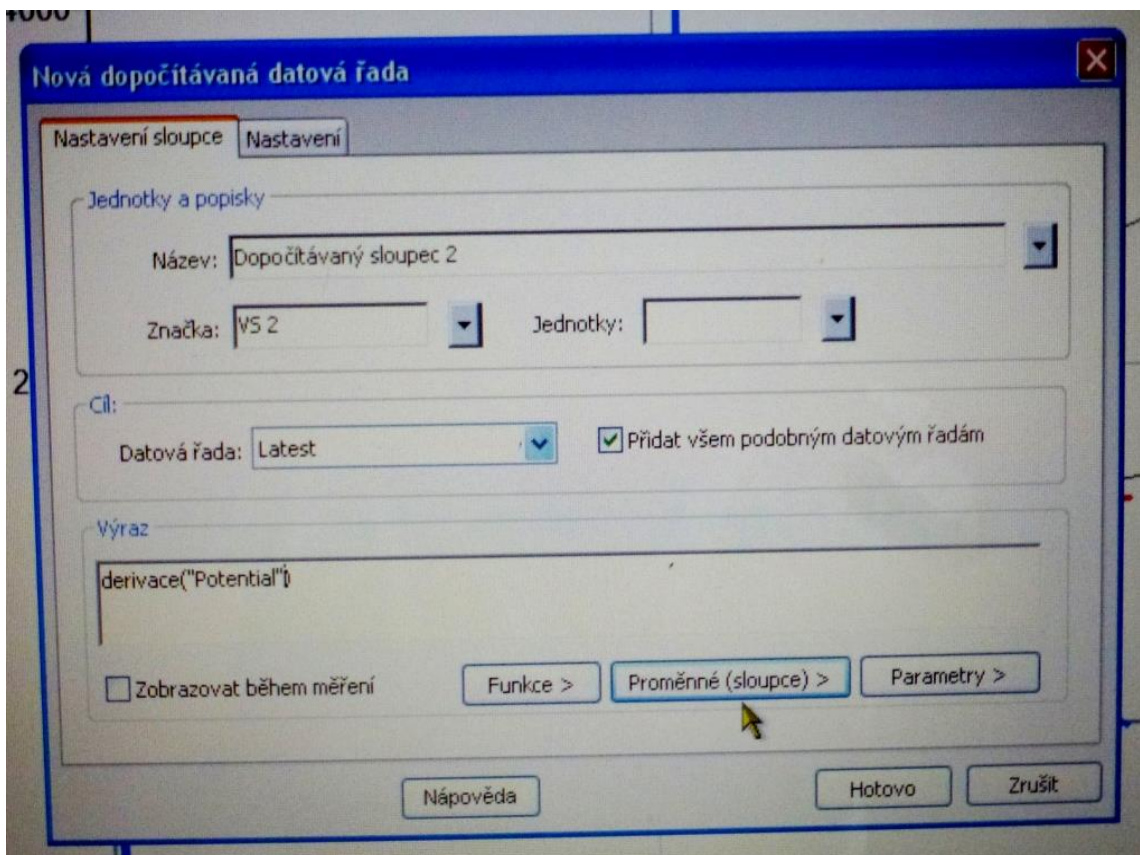
Kalibrace čítače kapek DropCounter

Před samotným zahájením experimentu jsem musela kalibrovat čítač kapek. Z nabídky LoggerPro jsem vybrala záložku *Experiment* a odtud možnost *Kalibrovat* → *Kalibrovat čítač kapek*, zvolila jsem možnost *Kalibrovat automaticky*. Postupovala jsem podle návodu v tabulce. Kalibraci je nutné provést při každém měření.

Nastavení první derivace funkce

Pro zjištění inflexního bodu jsem musela v grafu zobrazit také první derivaci funkce. Pomocí inflexního bodu jsem následně zjistila i přesný bod ekvivalence. V nabídce programu LoggerPro jsem vybrala záložku *Data* a z ní záložku *Nový dopočítávaný sloupec*. Pro přehlednost lze přejmenovat *Dopočítávaný sloupec* na *První derivace*. Poté jsem klikla na tlačítko *Funkce* a v menu jsem zvolila *Calculus* a odtud možnost

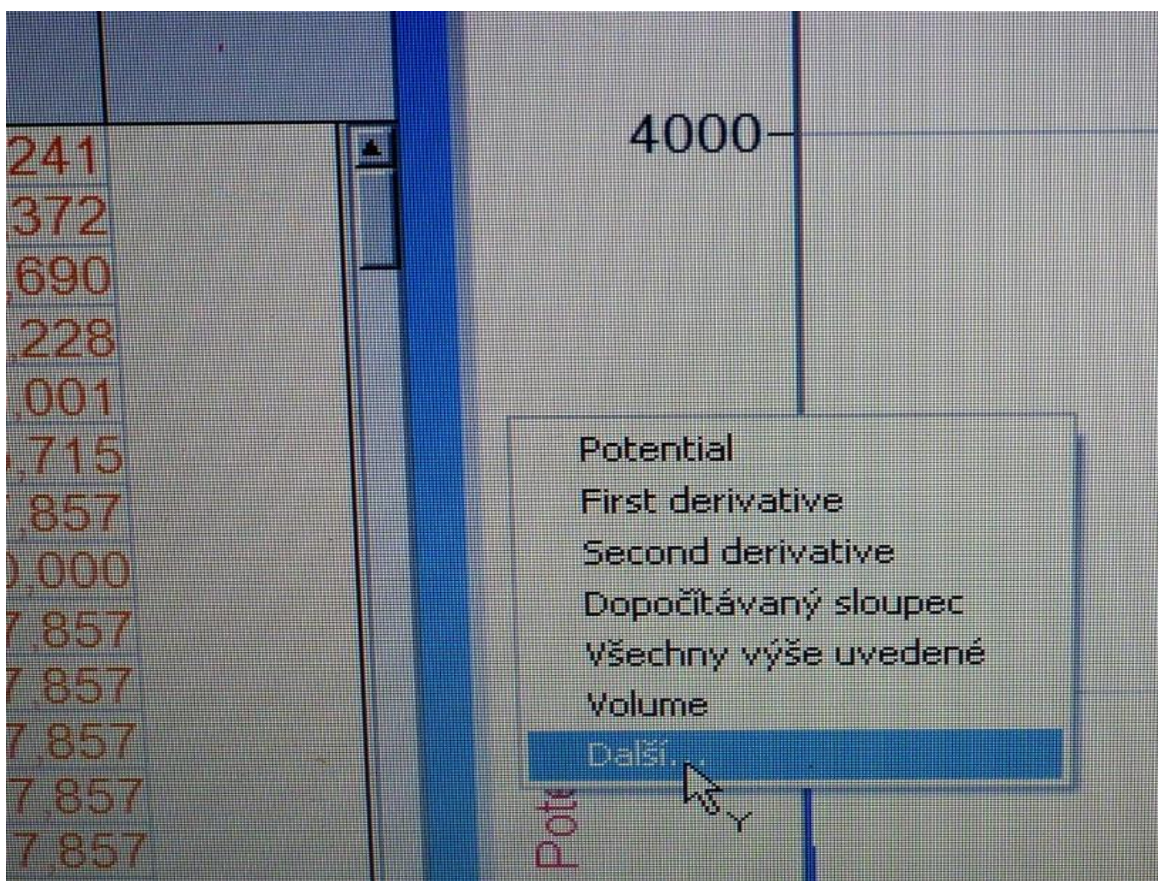
Derivace. Dále jsem klikla na tlačítko *Proměnné (sloupce)* a vybrala jsem možnost *Potenciál*. Do pole *Výraz* se zapsala daná funkce s derivovanou proměnnou.



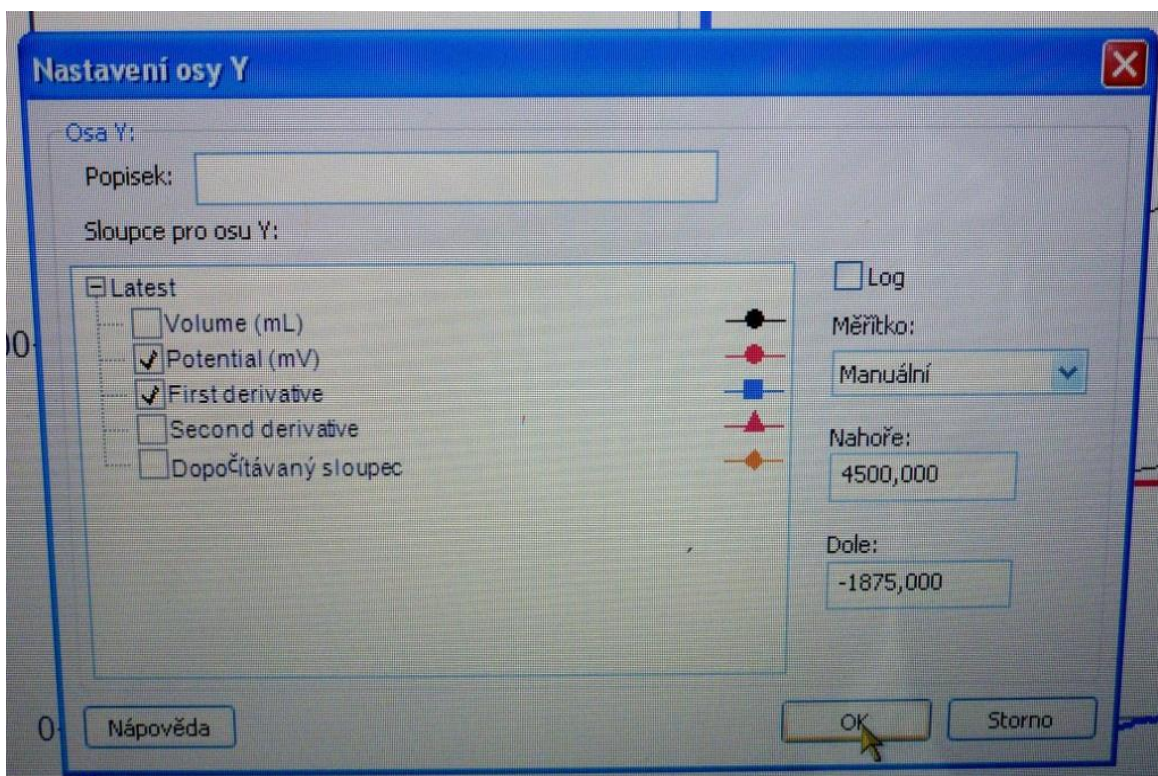
Obr. 8 Nastavení první derivace funkce

Zobrazení titrační křivky současně s první derivací funkce

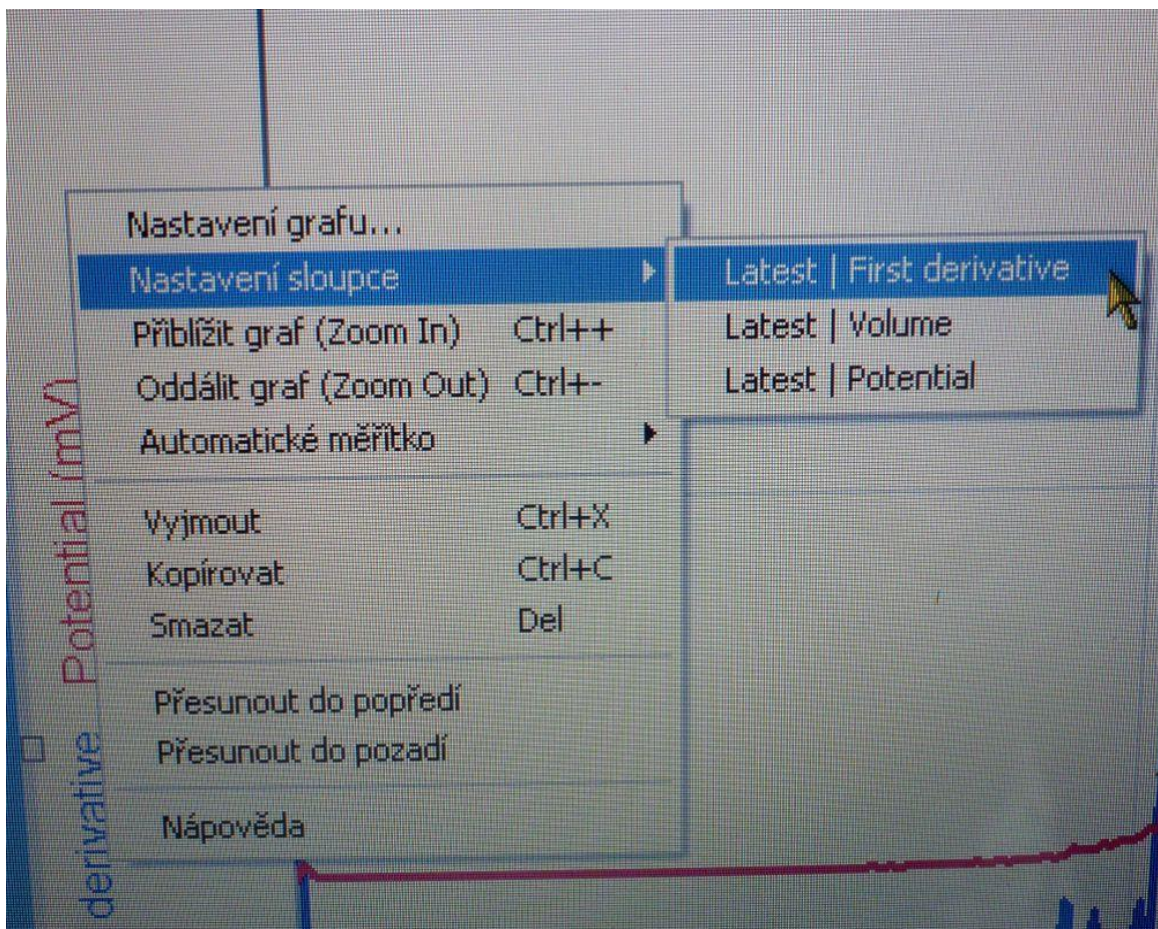
Kliknutím levého tlačítka myši na název svislé osy se objevilo okénko, ze kterého jsem vybrala možnost *Další*. Objevila se tabulka, ve které jsem vybrala možnost *První derivace* a stiskla *Hotovo* (Obr. 9 a 10). V grafu se zobrazila první derivace. Pro přehlednost jsem zvolila pro zobrazení derivace jinou barvu. Klikla jsem pravým tlačítkem myši na svislou osu grafu, v tabulce jsem vybrala možnost *Nastavení sloupce* → *První derivace*. V nabídce další tabulky jsem vybrala záložku *Nastavení* a zvolila jsem barvu pro znázornění první derivace (Obr. 11 a 12).



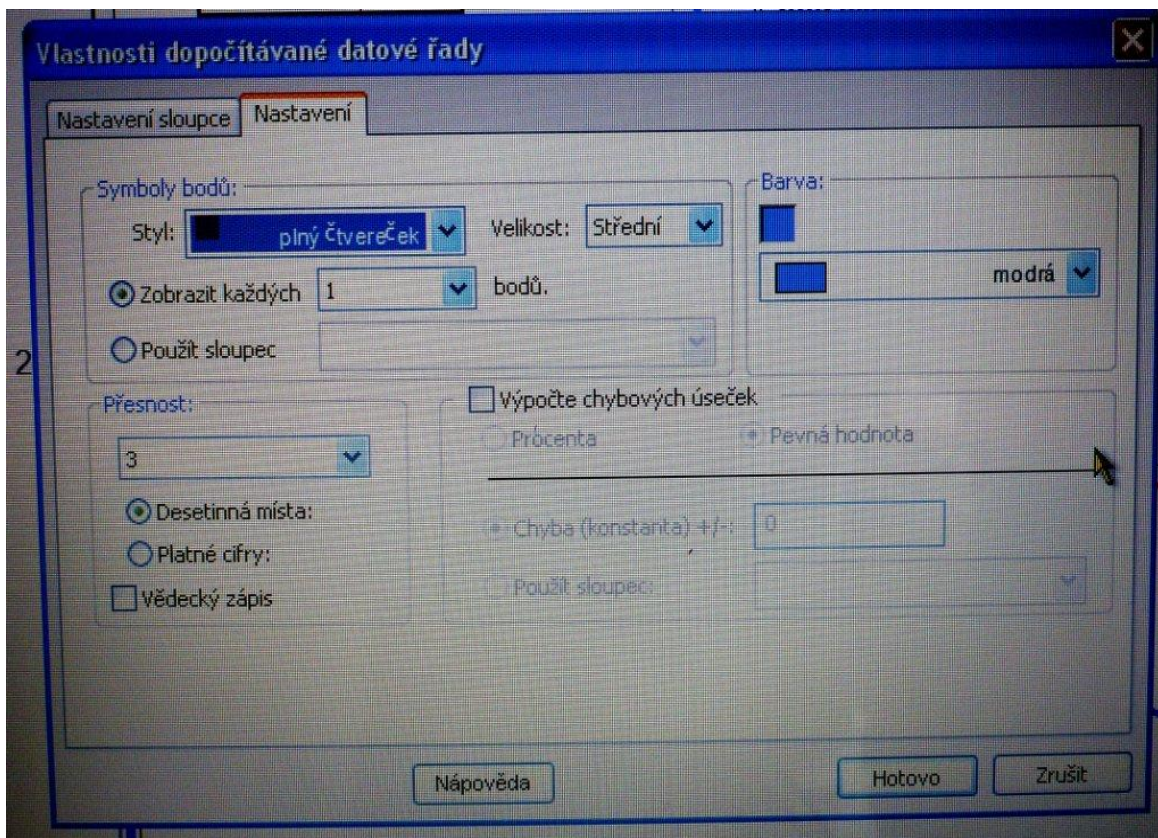
Obr. 9 Nastavení zobrazení první derivace



Obr. 10 Nastavení zobrazení první derivace současně s titrační křivkou



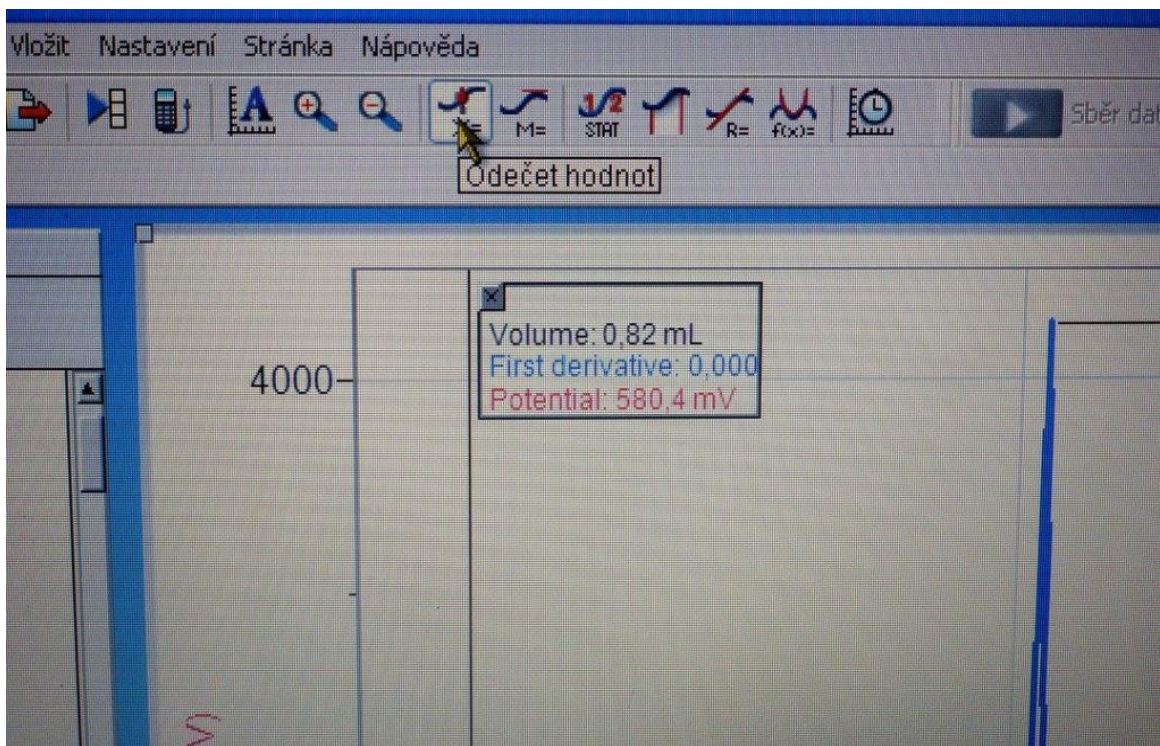
Obr. 11 Nastavení sloupce první derivace



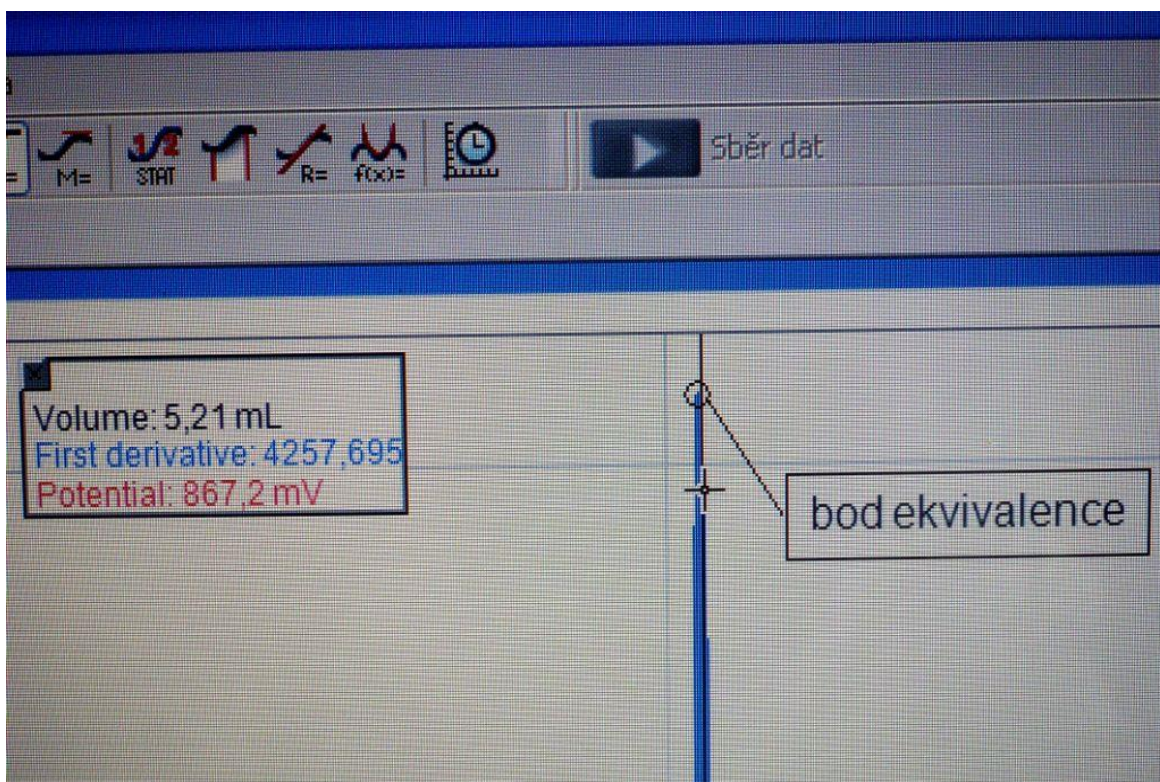
Obr. 12 Nastavení barvy první derivace funkce

Zjištění inflexního bodu

Pro samotné zjištění hodnoty inflexního bodu poslouží funkce *Odečet hodnot*, která se nachází v horní části programu LoggerPro (nástrojová lišta). Posunováním kurzoru po záznamu první derivace se zjistí hodnota potenciálu v inflexním bodě, tedy přesný bod ekvivalence.



Obr. 13 Funkce odečet hodnot

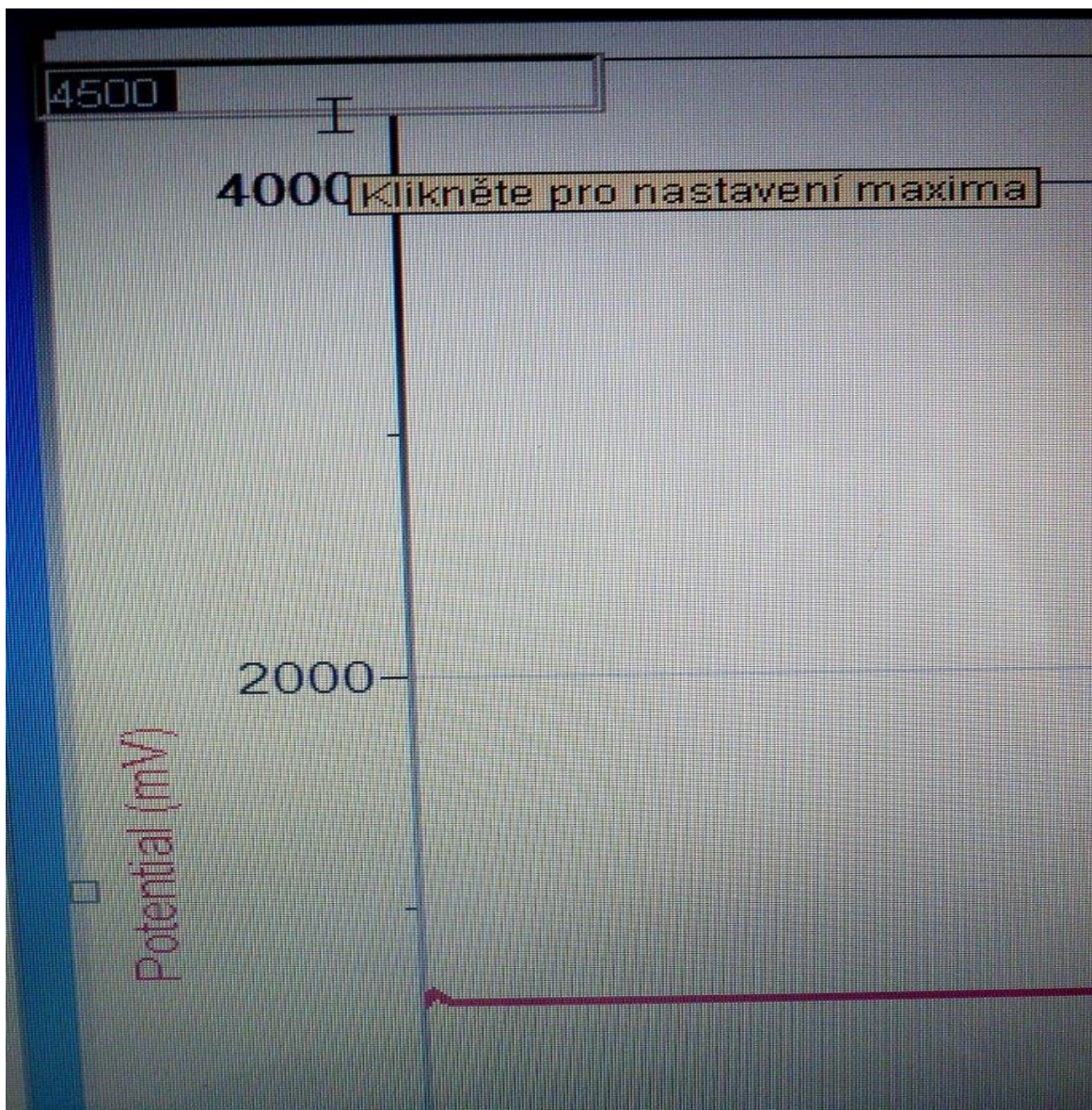


Obr. 14 Zjištění inflexního bodu= bod ekvivalence

Další možnosti nastavení:

Nastavení měřítka grafu

Pro lepší zjištění inflexního bodu jsem potřebovala přiblížit graf v oblasti ekvivalence. K tomu jsem musela změnit měřítko na osách grafu. Na svislé ose jsem klikla dole a nahoře, kde se objevila hodnota signálu. Tu jsem si upravila do potřebné hodnoty. Stejně jsem postupovala i u vodorovné osy s hodnotami objemu.

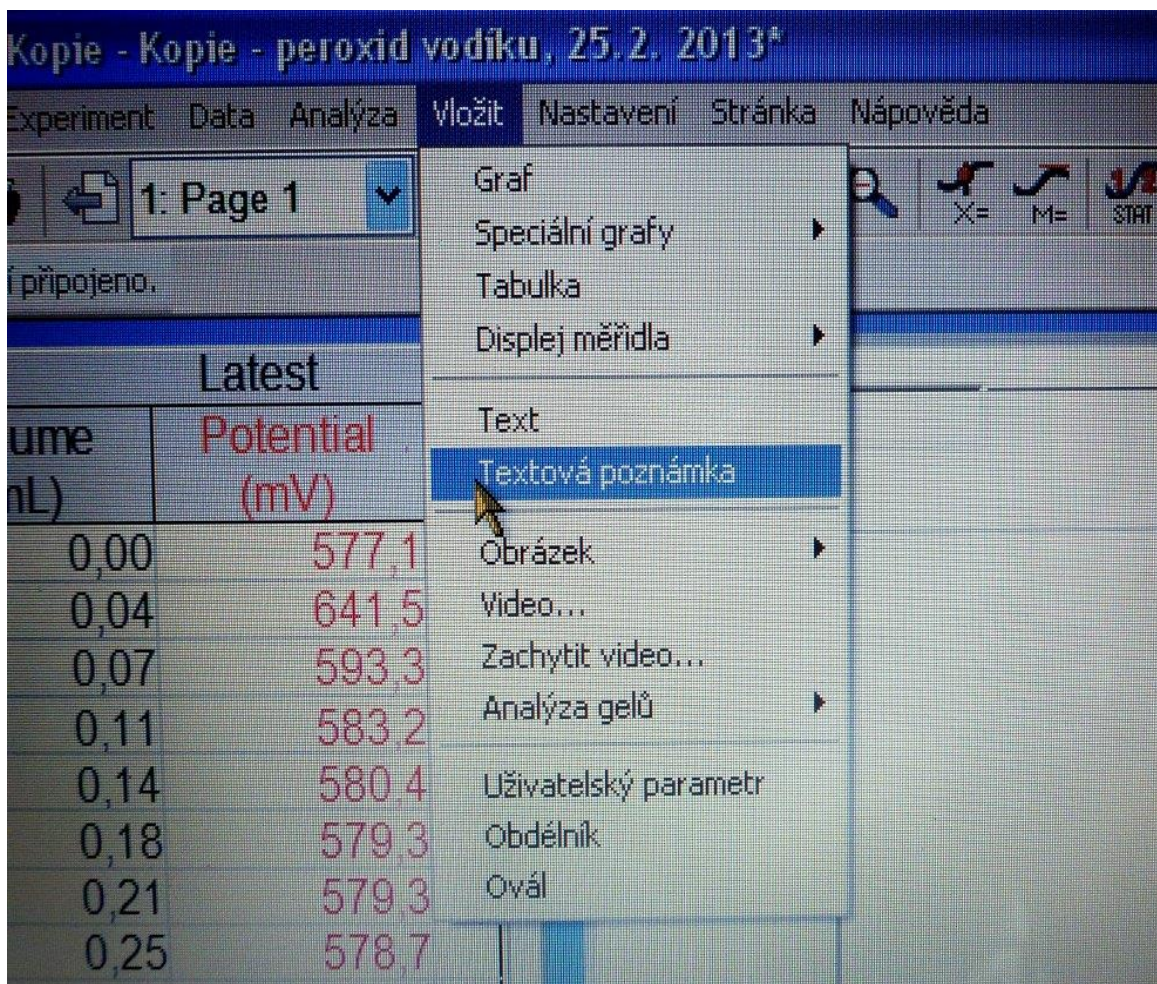


Obr. 15 Nastavení měřítka os grafu

Nastavení maxima na svislé ose (hodnoty potenciálu).

Vložení poznámky

Pro popis grafu jsem použila funkci vložení textového pole. Na kartě *Vložit* jsem zvolila možnost *Textové pole*. Vepsala jsem potřebné údaje a popsala jsem jednotlivé části grafu.



Obr. 16 Vložení textové poznámky do grafu

Zacházení se senzorem oxidačně – redukčního potenciálu

Po každém experimentu je nutné důkladně opláchnout elektrodu destilovnou vodou a osušit část, která byla ponořena, a vrátit do roztoku pufry.

3.2 Praktické úlohy^{9,10}

3.2.1 Manganometrické stanovení železnatých iontů

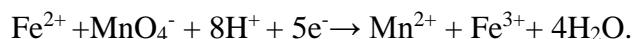
Úkol: Manganometricky stanovte obsah železa ve vzorku železnaté soli

Princip úlohy:

Manganistan je silné oxidační činidlo, které je využíváno k oxidačně-redukčním titracím. Využívá se jak v kyselém, tak v neutrálním i alkalickém prostředí. V tomto stanovení se jedná o kyselé prostředí, v němž se manganistan při reakci redukuje na manganatou sůl. Reakci vystihuje rovnice



iontový zápis



Z rovnic vyplývá, že redoxní potenciál tohoto systému do značné míry závisí na koncentraci vodíkových iontů. Potenciál vyjadřuje Nernstova rovnice, která má tvar:

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} a^5_{\text{Fe}^{3+}}}{a^5_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{MnO}_4^-}}$$

$$E^0 = 1,51 \text{ V},$$

kde E^0 je standardní elektrodový potenciál, R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota, F je Faradayova konstanta, a jsou aktivity jednotlivých složek.

Pro aktivitu platí vztah

$$a_i = \frac{c_i}{c^{st}} \gamma_i,$$

kde c_i je koncentrace i -té složky, c^{st} je standardní koncentrace (1 mol dm^{-3}).

Bod ekvivalence je indikován růžovou barvou roztoku, která je způsobena první nadbytečnou kapkou manganistanu. Při potenciometrickém stanovení je bod ekvivalence zjišťován z inflexního bodu na titrační křivce.

Pomůcky: odměrná baňka (50 cm^3), pipeta dělená 25 cm^3 , odměrný válec (50 cm^3), 4x kádinky ($150\text{-}250 \text{ cm}^3$), byreta 25 cm^3 , ORP senzor, rozhraní LabQuest Mini, stojan, křížové svorky 2x, držák na byretu, ochranné rukavice, čítač kapek DropCounter, elektromagnetická míchačka s míchadlem, notebook

Chemikálie: roztok manganistanu draselného KMnO_4 ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$), kyselina sírová H_2SO_4 (zředěná 1:4), vzorek železnaté soli (např. FeSO_4)

Postup:

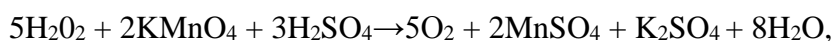
- příprava roztoků – z připraveného roztoku síranu železnatého jsem odebrala vzorek (cca 45 – 50 cm³) a doplnila v odměrné baňce vodou do objemu 100 cm³. K titraci jsem odpipetovala 12,5 cm³ tohoto roztoku do kádinky a přidala zhruba 25 cm³ vody a 25 cm³ zředěné kyseliny sírové. Pokud byl roztok zakalený, musela jsem jej zahřát, dokud se nevyčeřil.
- byretu jsem naplnila po rysku odměrným roztokem KMnO₄ (c= 0,02 mol.dm⁻³). Titrační aparatura - viz obr. 4.
- připojila jsem ORP senzor a čítač kapek k rozhraní, které jsem zapojila do počítače přes USB vstup (obr. 5)
- otevřela jsem program LoggerPro a zahájila jsem měření stisknutím tlačítka Sběr dat.
- titraci jsem ukončila za bodem ekvivalence, kdy měla křivka sigmoidní tvar. Bod ekvivalence jsem určila potenciometricky jako inflexní bod na titrační křivce.

3.2.2 Manganometrické stanovení peroxidu vodíku

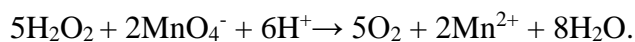
Úkol: Manganometricky stanovte přesnou koncentraci peroxidu vodíku

Princip:

Stejně jako v úloze 3.2.1 se jedná o oxidaci manganistanem draselným. Peroxid vodíku se oxiduje na kyslík a manganistan se redukuje na manganatou sůl. Reakci vystihuje rovnice



iontový zápis



Bod ekvivalence je indikován prvním trvale růžovým zbarvením roztoku, které vzniká po prvním nadbytku manganistanu draselného.

Pomůcky: pipeta 5cm³, pipeta dělená 25 cm³, odměrná baňka (50 cm³), byreta 25 cm³, 4x kádinky (150-250 cm³), stříčka, stojan, křížové svorky, držák na byretu, ochranné rukavice, ORP senzor, rozhraní LabQuest Mini, čítač kapek DropCounter, elektromagnetická míchačka s míchadlem, notebook

Chemikálie: roztok manganistanu draselného KMnO₄ (c= 0,02 mol.dm⁻³), kyselina sírová H₂SO₄ (zředěná 1:4), vzorek roztoku peroxidu vodíku H₂O₂.

Postup:

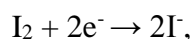
- příprava roztoků – roztok kyseliny jsem připravila z 27,9 cm³ koncentrované kyseliny sírové a tento objem jsem doplnila do 250 cm³. Podrobný výpočet viz kapitolu 3.3.2
- do 50 cm³ odměrné baňky jsem odměřila 5 cm³ přibližně 3% peroxidu, doplnila po rysku vodou a promísila. Z tohoto roztoku jsem odměřila 5 cm³ do titrační baňky, přidala jsem přibližně 10 – 15 cm³ zředěné kyseliny sírové.
- byretu jsem naplnila po rysku odměrným roztokem KMnO₄ (c= 0,02 mol.dm⁻³). Titrační aparatura – viz obr. 4
- připojila jsem ORP senzor a čítač kapek k rozhraní, které jsem zapojila do počítače přes USB vstup (obr. 5).
- otevřela jsem program LoggerPro a zahájila jsem měření stisknutím tlačítka *Sběr dat*.
- titrovala jsem roztokem manganistanu do růžového zbarvení. Několik kapek činidla se odbarvilo zvolna, později už titrace probíhala rychle.
- titraci jsem ukončila za bodem ekvivalence, kdy měla křivka sigmoidní tvar. Bod ekvivalence jsem určila potenciometricky jako inflexní bod na titrační křivce.

3.2.3 Jodometrické stanovení peroxidu vodíku

Úkol: jodometricky stanovte přesnou koncentraci vzorku peroxidu vodíku

Princip:

Tento typ stanovení je založený na zvrtné reakci

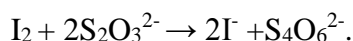


$$E^0 = 0,5355 \text{ V}.$$

Protože je hodnota standardního potenciálu u toho systému poměrně malá, působí jod oproti jiným oxidačním činidlům selektivněji. Systém jodid – jod je dokonale zvrtný, a to umožňuje velice přesné zjišťování konce titrací. Jodometrická stanovení je možné rozdělit na dvě skupiny:

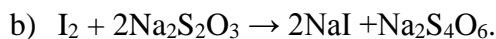
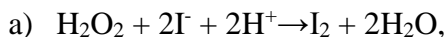
- látky, které mají nižší redoxní potenciál než systém jod-jodid. Tyto látky se obvykle snadno jodem oxidují a přímo se titrují odměrným roztokem jodu (kap. 3.2.2 manganometrické stanovení peroxidu vodíku).
- látky, které mají vyšší redoxní potenciál než systém jod-jodid. Tyto látky oxidují jodidové ionty na elementární jod. V tomto případě k roztoku stanovované látky

přidáváme nadbytek jodidu a množství uvolněného jodu je stanoveno titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného podle reakce



Tento typ stanovení nazýváme *nepřímá titrace*.

Stanovení peroxidu vodíku jodometrií probíhá podle reakcí, které vyjadřují rovnice:



Roztoky, u kterých se titruje uvolněný jod, nesmí být alkalické, aby neproběhla samovolná oxidace jodu na jodnan.

Pomůcky: odměrná baňka (50 cm³), 4x kádinky (150-250 cm³), stříčka, 3x pipeta 5 cm³, byreta 25 cm³, křížové svorky, držák na byretu, stojan, ochranné rukavice, elektromagnetická míchačka s míchadlem, ORP senzor, rozhraní LabQuest Mini, čítač kapek DropCounter, notebook

Chemikálie: roztok thiosíranu sodného Na₂S₂O₃ (c= 0,05 mol dm⁻³), 10% roztok jodidu draselného KI, kyselina sírová H₂SO₄(c= 2mol dm⁻³), vzorek roztoku peroxidu vodíku H₂O₂.

Postup:

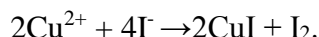
- příprava roztoků – využila jsem roztoků kyseliny sírové připravené k manganometrickému stanovení peroxidu (viz 3.2.2)
- do 50 cm³ odměrné baňky jsem odměřila 5 cm³ vzorku peroxidu, doplnila po rysku vodou a promísila. Z tohoto roztoku jsem odměřila 5 cm³ do titrační baňky, přidala jsem 5 cm³ zředěné kyseliny sírové a 5 cm³ roztoku KI. Baňku jsem uzavřela a nechala 15 minut stát na tmavém místě. Poté jsem stěny baňky i zátku opláchl. a titrovala jsem roztokem thiosíranu sodného až do slabě žlutého zbarvení.
- byretu jsem naplnila po rysku odměrným roztokem thiosíranu sodného. Titrační aparatura – viz obr. 4
- připojila jsem ORP senzor a čítač kapek k rozhraní, které jsem zapojila do počítače přes USB vstup (obr. 5)
- otevřela jsem program LoggerPro a zahájila jsem měření stisknutím tlačítka *Sběr dat*.
- titrovala jsem roztokem thiosíranu sodného až do slabě žlutého zbarvení.
- titraci jsem ukončila za bodem ekvivalence, kdy měla křivka sigmoidní tvar. Bod ekvivalence jsem určila potenciometricky jako inflexní bod na titrační křivce.

3.2.4 Jodometrické stanovení měďnatých solí

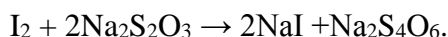
Úkol: jodometricky stanovte obsah mědi ve vzorku měďnaté soli

Princip:

Toto stanovení je založeno na reakci, při které se z přebytku jodidu draselného uvolní odpovídající množství jodu. Měď, která vznikne redukcí, tvoří současně s přebytečným jodidem špatně rozpustný jodid měďný podle reakce



Rovnováha reakce se musí posunout směrem doprava dostatečným přebytkem jodidových iontů a také kyselým prostředím. Uvolněný jod se titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného podle reakce



Pomůcky: 3x kádinky (150-250 cm³), 2x pipeta 5 cm³, byreta 25 cm³, elektromagnetická míchačka s míchadlem, ochranné rukavice, ORP senzor, rozhraní LabQuest Mini, čítač kapek DropCounter, křížové svorky, držák na byretu, stojan, lžička, stříčka, notebook

Chemikálie: roztok thiosíranu sodného Na₂S₂O₃ (c= 0,05 mol.dm⁻³), pevný jodid draselný KI, kyselina sírová H₂SO₄ (c= 2mol dm⁻³), roztok měďnaté soli (např. modrá skalice)

Postup:

- podle výpočtů (viz kapitolu 3.3.4) jsem připravila 5 cm³roztoku modré skalice, přidala jsem 1,5 až 2,5 cm³ zředěné kyseliny sírové a 1 g pevného KI
- tuto směs jsem zředila asi na 50 cm³ v kádince.
- byretu jsem naplnila po rysku odměrným roztokem thiosíranu sodného. Titrační aparatura – viz obr. 4
- připojila jsem ORP senzor a čítač kapek k rozhraní, které jsem zapojila do počítače přes USB vstup (obr. 5)
- otevřela jsem program LoggerPro a zahájila jsem měření stisknutím tlačítka *Sběr dat*.
- titrovala jsem roztokem thiosíranu sodného až do zesvětlení roztoku v kádince.
- titraci jsem ukončila za bodem ekvivalence, kdy měla křivka sigmoidní tvar. Bod ekvivalence jsem určila jako v předchozích měřeních.

3.2.5 Oscilační reakce ¹¹

Úkol: Sledujte změny redoxního potenciálu při oscilační reakci

Princip:

Jedná se o Bělousovovu – Žabotinského reakci (tzv. autokatalyzovanou oxidačně – redukční reakci). Jde o složitý reakční systém se simultánními a následnými reakcemi. Mezi jednotlivými reakcemi systému jsou vztahy kinetické (různé reakční rychlosti) i rovnovážné (konkurenční rovnováhy). Ceričité a cerité ionty působí jako oxidační a redukční činidla. Dochází k redukci bromidu na brom, který se aduje na kyselinu malonovou (organický substrát). Katalyzátorem je ferroin a barevnou změnu způsobuje cyklická oxidace a redukce bromičnanových iontů na bromidové a zpět. V systému probíhá řada redoxních reakcí, tudíž dochází ke změnám redoxního potenciálu.

Pomůcky: 3x odměrný válec (50 cm³), odměrný válec (10 cm³), kádinka (250 cm³)
elektromagnetická míchačka s míchadlem, ORP senzor, rozhraní LabQuest Mini

Chemikálie: bromičnan draselný, kyselina malonová, dusičnan ceričito-amonný, bromid draselný, kyselina sírová, síran železnatý heptahydrát, 1,10 – fenantrolin, destilovaná voda

Roztoky:

- A – 9,5 g bromičnanu draselného KBrO₃ ve 250 cm³ destilované vody
- B – 8 g kyseliny malonové + 1,75 g bromidu draselného KBr ve 250 cm³ destilované vody
- C – 2,65 g dusičnan ceričito amonný Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ + 37,5 cm³ kyseliny sírové H₂SO₄, doplnit do 250 cm³ vodou
- D – 0,5% roztok ferroinu (0,23 g zelené skalice + 0,56 g 1,10 – fenantrolinu ve 100 cm³ H₂O).

Postup:

- na stojan jsem upevnila čítač kapek, který jsem využila jako držák ORP senzoru
- senzor jsem připojila přes rozhraní LabQuest Mini a ponořila jsem elektrodu do roztoku v kádince
- nejprve jsem smíchala 50 cm³ roztoku A a 50 cm³ roztoku B, míchala jsem asi 1 minutu. Poté jsem přidala k bezbarvému roztoku 50 cm³ roztoku C a 3 cm³ roztoku D
- na záložce *Experiment* jsem vybrala možnost *Sběr dat* a v okně jsem vybrala z kolonky *Mód* možnost *Časová závislost*

- v tabulce jsem zvolila *Dobu trvání* 60 minut a *Vzorkovací frekvenci* 12 vzorků/minuta
- Stisknula jsem zelené tlačítko *Sběr dat a Hotovo* (obr. 7).
- Nechala jsem reakci probíhat asi hodinu, abych získala dostatek dat pro grafický záznam průběhu reakce.

3.3 Výsledky měření⁹

V této části jsem se zaměřila na vyhodnocování výsledků měření a jejich zpracování. Potenciometrické titrace lze vyhodnotit právě díky softwaru od firmy Vernier. Klasické potenciometrické metody jsou založeny na *experimentálním zjištění napětí článku*. Ten je tvořen dvěma elektrodami, které mají rozdílné hodnoty potenciálů.

- 1) *Indikační elektroda* (většinou platinová)- je přímo v titrovaném roztoku. Její potenciál E_i určuje poměr aktivit v roztoku, který je titrován.

V průběhu titrace se tento poměr mění, nejvíce v okolí bodu ekvivalence.

- 2) *Referentní elektroda*- hodnota E_R nezávisí ani na koncentraci, ani na poměru látek v titrovaném roztoku.

Z toho plyne vztah pro experimentálně změřené napětí článku:

$$U = |E_i - E_R|.$$

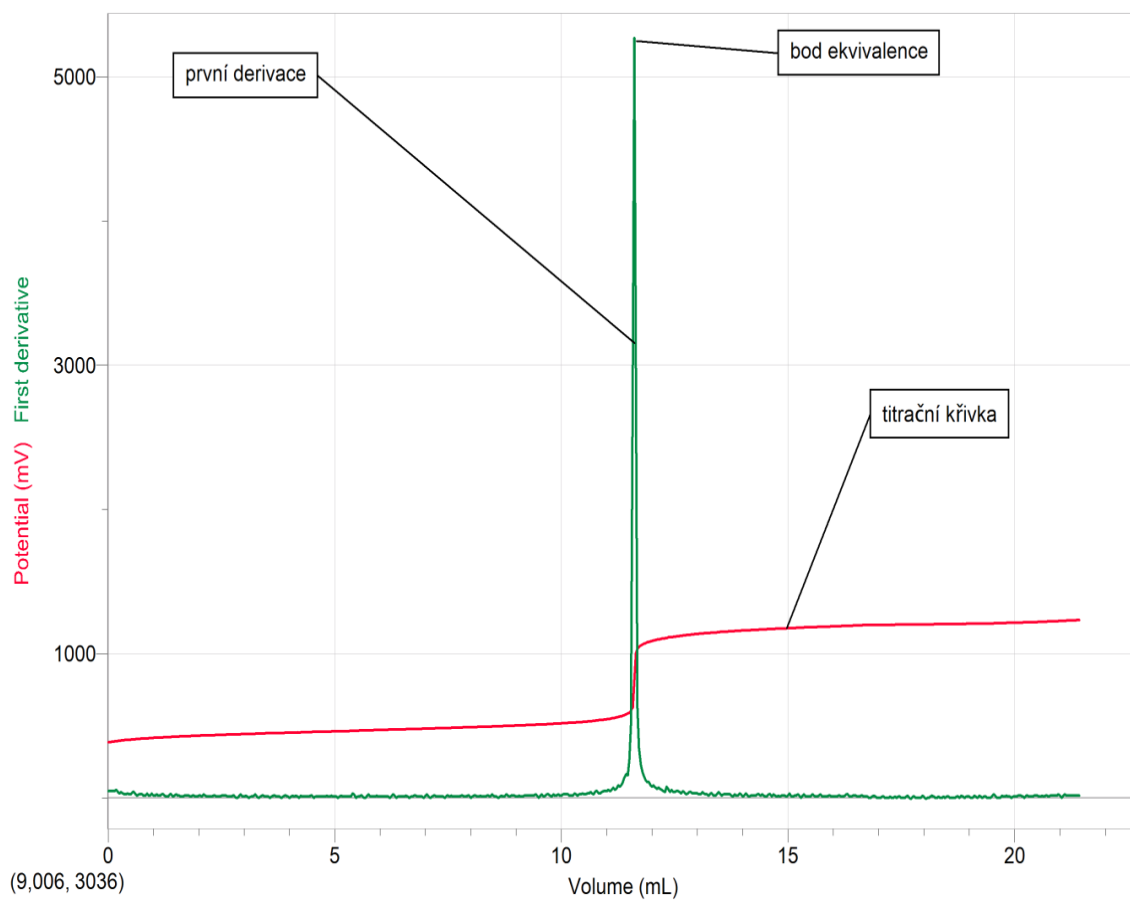
Konec titrace pak lze určit buď pomocí inflexního bodu titrační křivky, nebo pomocí napětí, které odpovídá bodu ekvivalence. První metoda je zdlouhavější, ale zvláště pro málo strmé křivky je většinou přesnější. Pokud je titrační křivka symetrická, je inflexní bod shodný s bodem ekvivalence. U nesymetrických křivek toto neplatí. Pokud je ale titrační křivka v okolí bodu ekvivalence dostatečně strmá, je možné zanedbat odpovídající rozdíl objemů a lze označit inflexní bod za konec titrace.

Jako další možnost zjištění bodu ekvivalence lze také uvést *práci s redoxními indikátory*, jako je např. difenylamin či ferroin. Jedná se o organické látky, které se vyskytují jak v redukované, tak v oxidované formě, a mohou z jedné formy do druhé přecházet. Indikátor musí splňovat řadu požadavků, aby se dal vhodně použít při redoxních titracích. Nesmí reagovat s činidlem, než proběhne reakce činidla se stanovovanou látkou. Z toho vyplývá, že činidlo musí reagovat se stanovovanou látkou

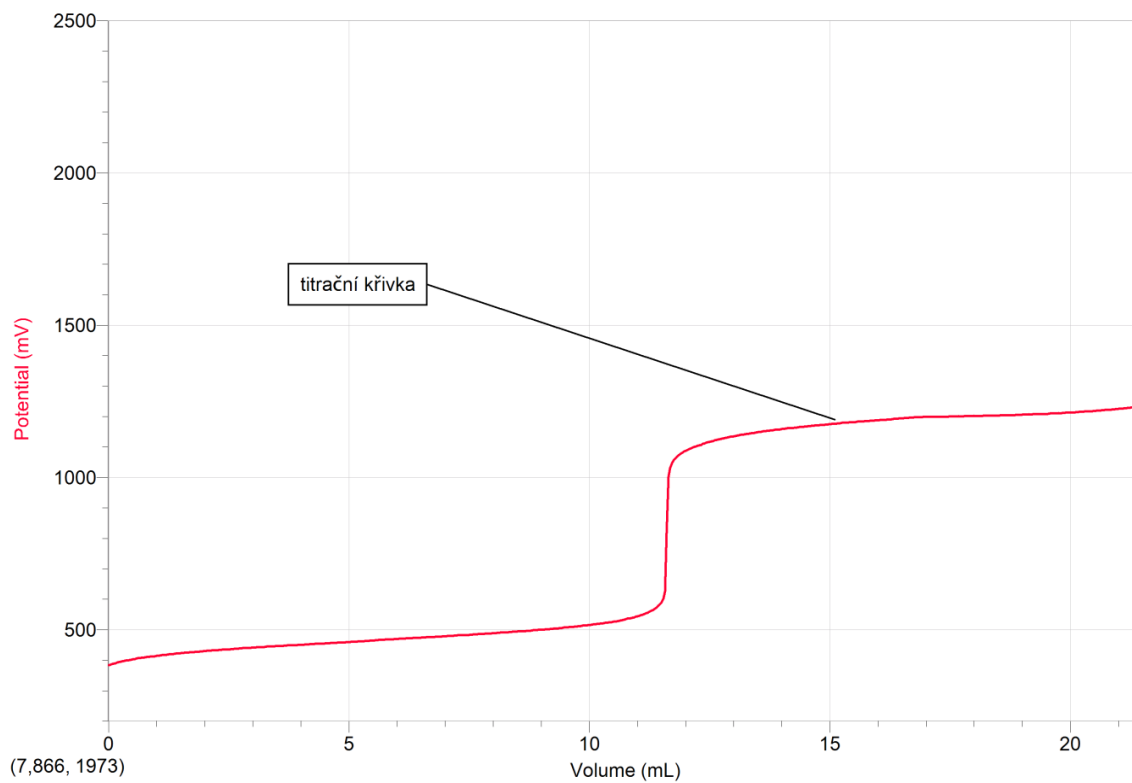
rychleji než s indikátorem. Zároveň ale musí činidlo reagovat s indikátorem natolik rychle, aby za bodem ekvivalence byla i při malém přebytku činidla patrná změna zabarvení indikátoru. Jako příklad indikátoru a jeho využití uvádím použití 1,10-fenantrolinu při titracích ceričitými solemi. Tato látka tvoří s dvojmocným železem stálý a intenzivně červeně zabarvený komplex zvaný *ferroin*. Ten podléhá reverzibilní oxidaci, kdy dvojmocné železo přechází na trojmocné. Při tomto přechodu se původně červený železnatý komplex mění na světle modrý železitý komplex. Samotná reverzibilní redoxní reakce má velmi rychlý průběh a komplex obsahující trojmocné železo je odolný vůči další oxidaci, proto je tento indikátor využíván při reduktometrických titracích.

Mezi chemické způsoby zjištění bodu ekvivalence patří použití *specifických indikátorů* (např. hexakynoželezitan při titraci železnatých iontů dichromanem draselným) nebo *ireverzibilních indikátorů*, které ale můžeme použít jen omezeně (např. methylová oranž při titraci využívající bromičnan draselný).

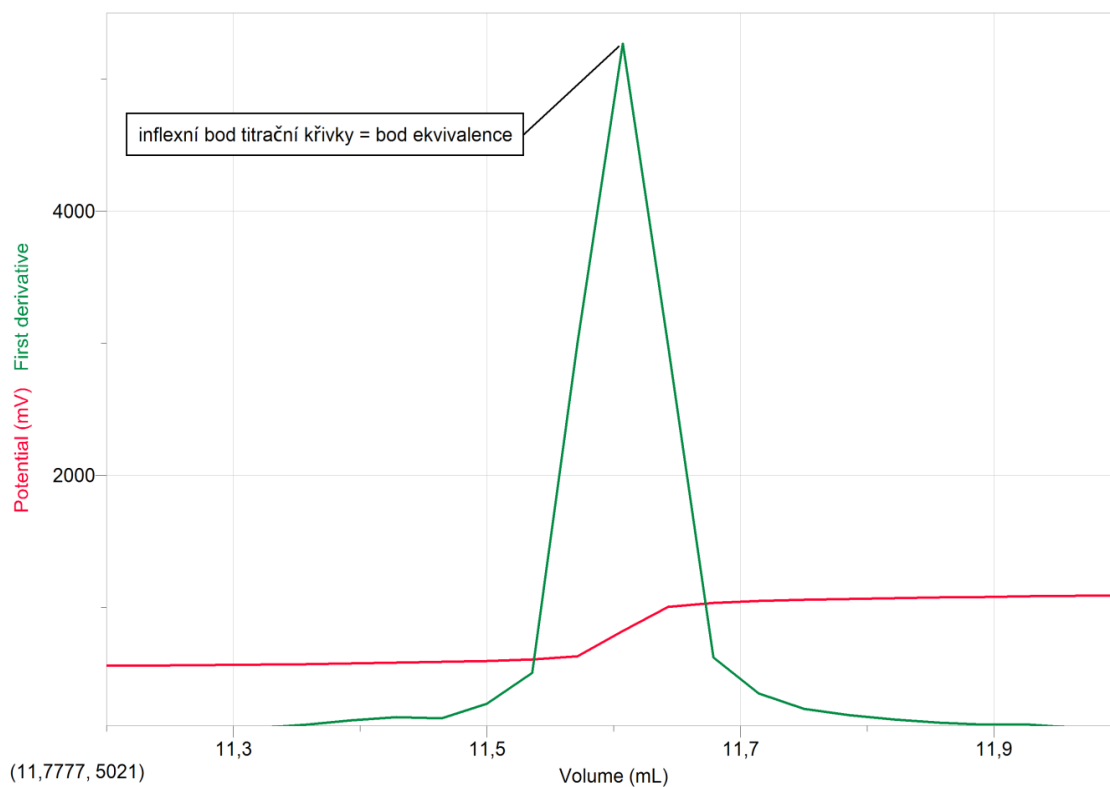
3.3.1 Manganometrické stanovení železnatých iontů ve vzorku železnaté soli



Obr. 17 Zobrazení titrační křivky a první derivace



Obr. 18 Titrační křivka



Obr. 19 Detailní zobrazení bodu ekvivalence

Tabulka 2 **Hodnoty spotřeby odměrného roztoku a potenciálu v okolí bodu ekvivalence při manganometrickém stanovení železnatých iontů**

V [cm ³]	E ⁰ [mV]	dE/dV
11,36	568,67	110,0027
11,39	572,6	140,941
11,43	578,74	164,513
11,46	584,35	157,1468
11,5	589,97	266,6584
11,54	603,4	501,3964
11,57	625,78	3002,977
11,61	817,9	5269,819
11,64	1002,2	2979,896
11,68	1030,75	619,2565
11,71	1046,43	345,2318
11,75	1055,41	227,3717
11,79	1062,67	180,2277
11,82	1068,28	149,2894
11,86	1073,33	125,2263
11,89	1077,23	109,5117
11,93	1081,16	110,0027
11,96	1085,08	86,43073

Výpočty:

Výpočet obsahu železa ve vzorku železnaté soli

Spotřeba roztoku KMnO₄ v bodě ekvivalence (podle první derivace v grafu)

$$V = 11,61 \text{ cm}^3$$

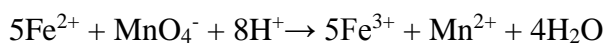
$$\text{Koncentrace roztoku KMnO}_4 \text{ } c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Vzorek doplněn vodou do } V_{\text{celk}} = 100 \text{ cm}^3$$

$$\text{Pipetováno k titraci } V_{\text{pip}} = 12,5 \text{ cm}^3$$

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g mol}^{-1}$$

Reakce:



$$n\text{KMnO}_4 = c\text{KMnO}_4 \cdot V\text{KMnO}_4$$

$$n\text{KMnO}_4 = 0,02 \cdot 11,51 \cdot 10^{-3}$$

$$n\text{KMnO}_4 = 2,322 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n\text{Fe}^{2+} = 5 \cdot n\text{KMnO}_4$$

$$n\text{Fe}^{2+} = 5 \cdot 2,322 \cdot 10^{-4}$$

$$nFe^{2+} = 1,161 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$mFe^{2+} = nFe^{2+} \cdot MFe^{2+}$$

$$mFe^{2+} = 1,161 \cdot 10^{-3} \cdot 55,847$$

$$mFe^{2+} = 0,0648 \text{ g}$$

$$m_{\text{celk Fe}} = mFe^{2+} \cdot V_{\text{celk}}/V_{\text{pip}}$$

$$m_{\text{celk Fe}} = 0,0648 \cdot 0,1/0,0125$$

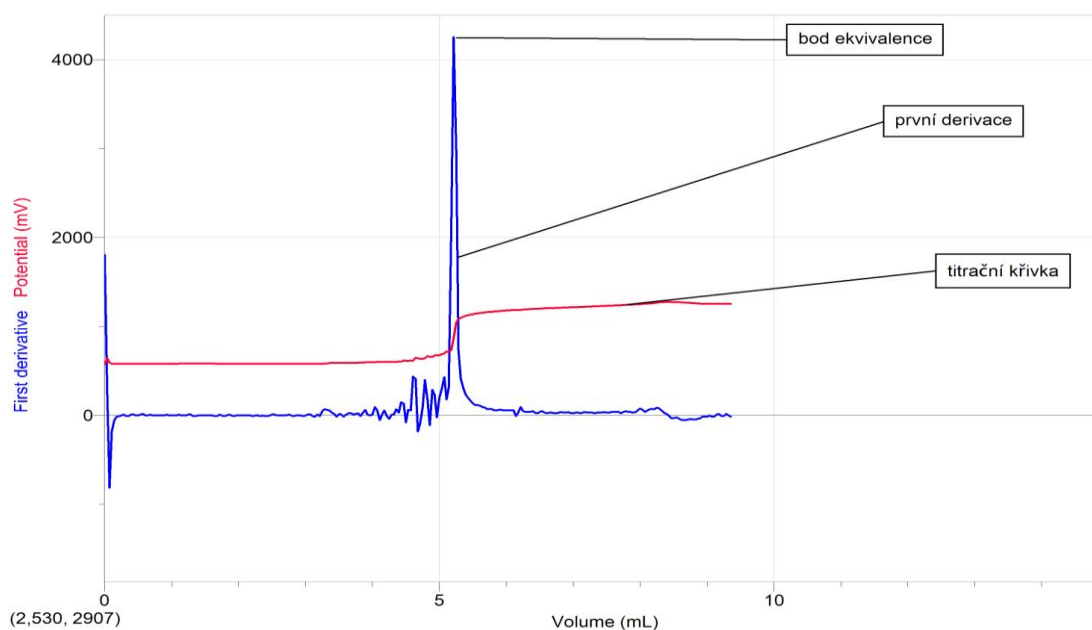
$$m_{\text{celk Fe}} = \mathbf{0,52 \text{ g}}$$

Ve 100 cm³ vzorku železnaté soli bylo obsaženo 0,52 g železa.

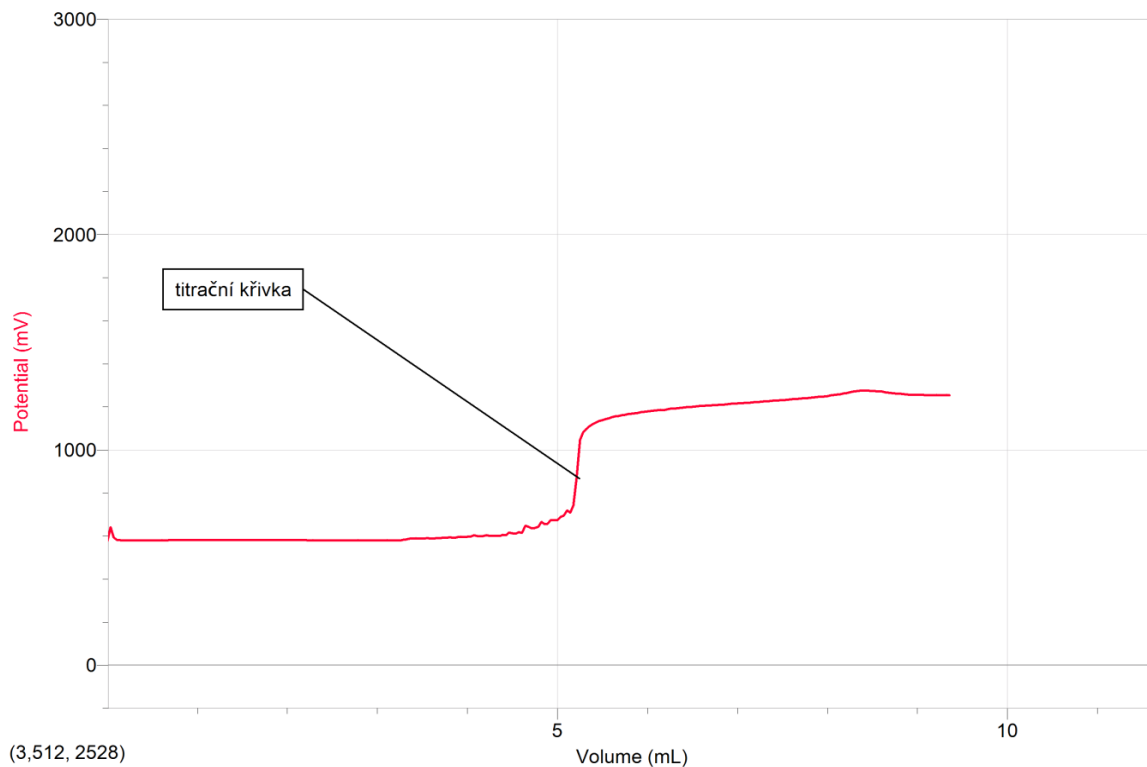
Vyhodnocení:

Průběhem titrace vznikla v programu LoggerPro sigmoidní titrační křivka. Z údajů v tabulkách v levé části programu LoggerPro jsem zjistila spotřebu (objem) odměrného roztoku a standardní elektrodový potenciál. Po překročení bodu ekvivalence došlo k prudké změně potenciálu (tabulka 2). V tomto případě došlo k nárůstu potenciálu, neboť v roztoku převažovalo oxidační činidlo (manganistan). Bod ekvivalence jsem zjistila z inflexního bodu, který představuje největší nárůst v hodnotě derivace. (tabulka 2). K tomu jsem potřebovala zjistit první derivaci funkce potenciálu (viz kapitola 3.1.2). Jelikož se jedná o symterickou titrační křivku, shoduje se bod ekvivalence s inflexním bodem.

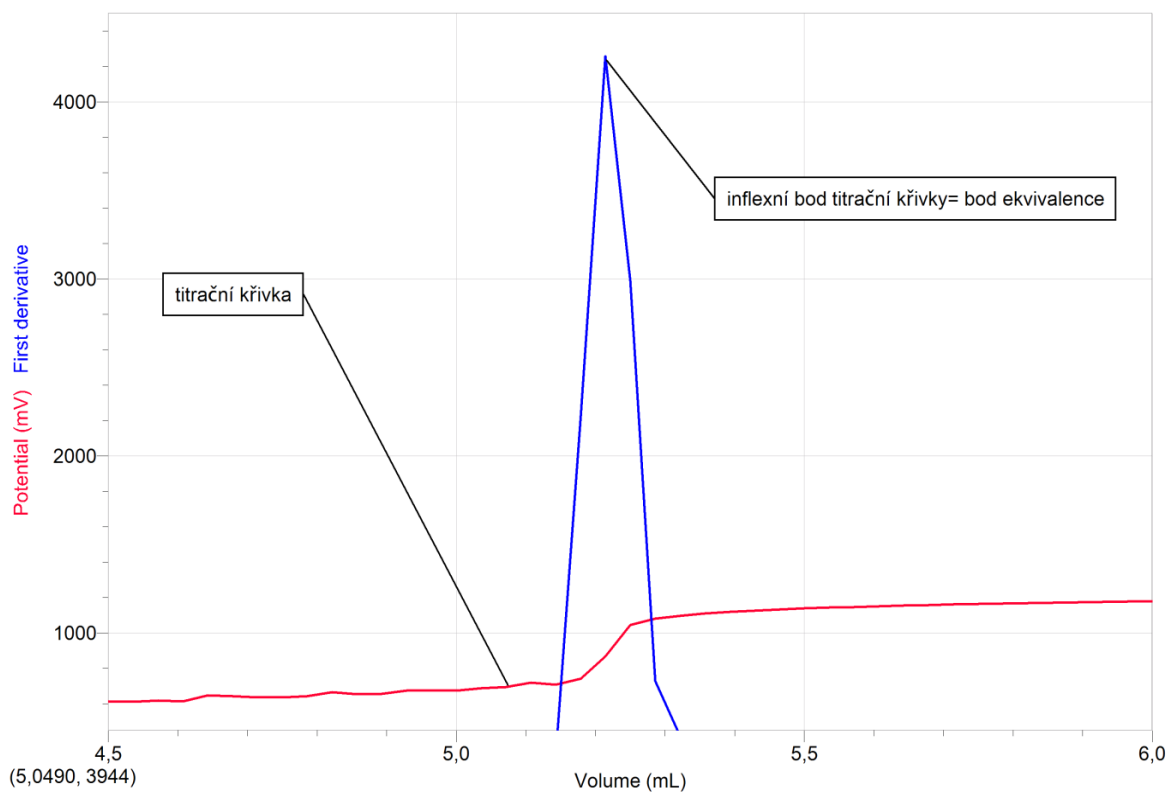
3. 3. 2 Manganometrické stanovení peroxidu vodíku



Obr. 20 Zobrazení titrační křivky s první derivací



Obr. 21 Titrační křivka



Obr. 22 Detailní zobrazení bodu ekvivalence

Tabulka 3 **Hodnoty spotřeby odměrného roztoku a potenciálu v okolí bodu ekvivalence při manganometrickém stanovení peroxidu vodíku**

V [cm ³]	E ⁰ [mV]	dV/dE
4,96	673,98	-23,572
5,00	673,98	203,7997
5,04	688,53	297,5967
5,07	695,23	431,1715
5,11	719,33	180,7188
5,14	708,14	313,8025
5,18	741,75	2227,064
5,21	867,22	4257,695
5,25	1045,87	2987,262
5,29	1080,59	729,2593
5,32	1097,96	415,9479
5,36	1110,31	305,9451
5,39	1119,81	235,2291
5,43	1127,11	195,9424
5,46	1133,81	164,513
5,50	1138,86	133,5748

Výpočty:

Příprava roztoku kyseliny sírové o koncentraci $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$

1000ml roztoku odpovídá 1830 g kyseliny podle hustoty $\rho = 1,83 \text{ g cm}^{-3}$

Měla jsem k dispozici 96% kyselinu sírovou, z toho vyplývá:

ve 1000 cm^{-3} je 96% kyseliny, tzn. 960 cm^{-3} , násobila jsem hmotností 1830 g a dostala jsem výsledek

1756,8 g 96% kyseliny v 1000 cm^{-3} .

Pro výpočet koncentrace kyseliny jsem potřebovala znát její látkové množství:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} / M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1756,8 / 98,08$$

$$\underline{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 17,9 \text{ mol}}$$

Výpočet koncentrace kyseliny sírové

Výchozí koncentrace $c_1 = 17,9 \text{ mol dm}^{-3}$

Potřebná koncentrace $c_2 = 2 \text{ mol dm}^{-3}$

Výchozí objem $V_1 = ?$

Potřebný objem (podle odměrné baňky) $V_2 = 250 \text{ cm}^{-3}$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$17,9 \cdot V_1 = 2 \cdot 250$$

$$V_1 = 500/17,9$$

$V_1 = 27,9 \text{ cm}^{-3}$ 96% H_2SO_4 do 250 cm^{-3} odměrné baňky.

Výpočet koncentrace peroxidu vodíku

Odpipetováno k titraci $V_{\text{pip}} = 5 \text{ cm}^3$

Spotřeba roztoku manganistanu v bodě ekvivalence $V = 5,21 \text{ cm}^3$

Koncentrace roztoku manganistanu $c_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$

$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \cdot n_{\text{KMnO}_4}$ podle rovnice reakce

$n_{\text{KMnO}_4} = c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}$

$n_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \cdot 0,00521$

$n_{\text{KMnO}_4} = 0,0001042 \text{ mol}$

$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,002605 \text{ mol}$

$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2} / V_{\text{pip}}$

$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,002605 / 0,005$

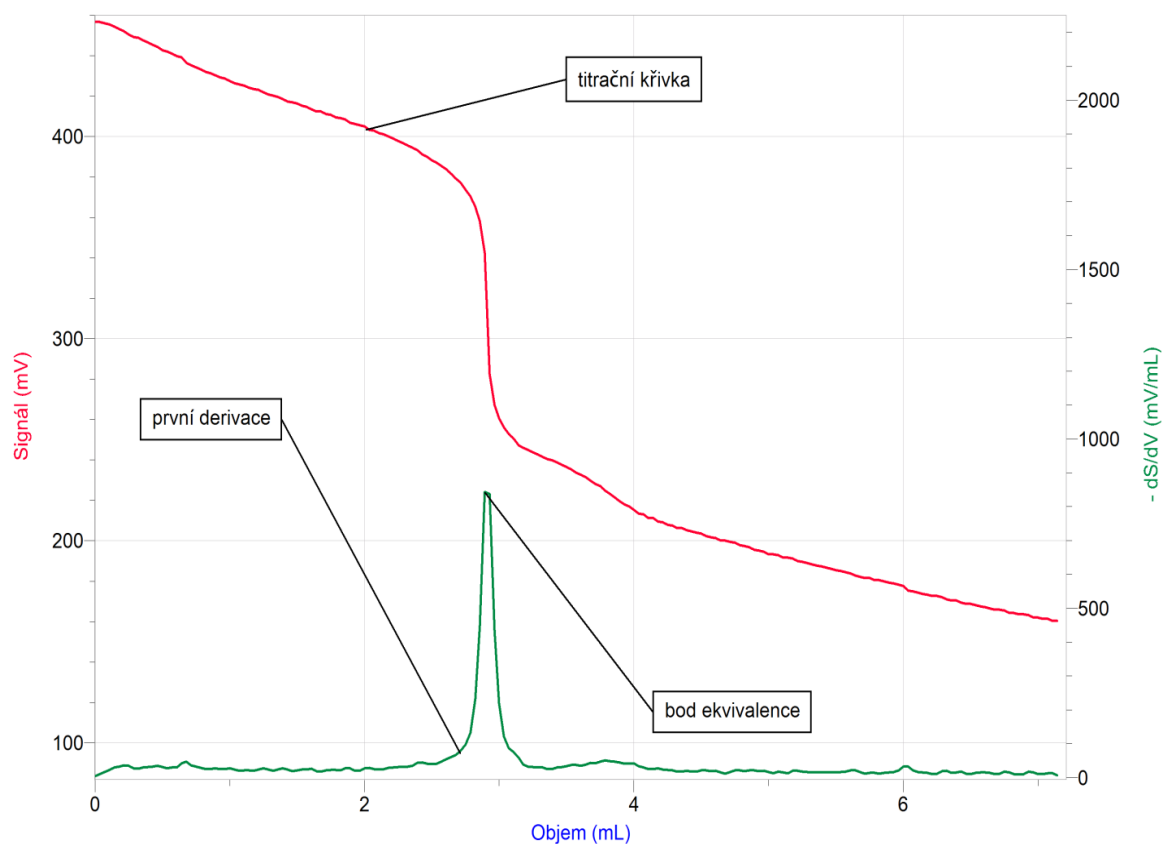
$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,0521 \text{ mol dm}^{-3}$

Koncentrace vzorku peroxidu byla $0,0521 \text{ mol dm}^{-3}$.

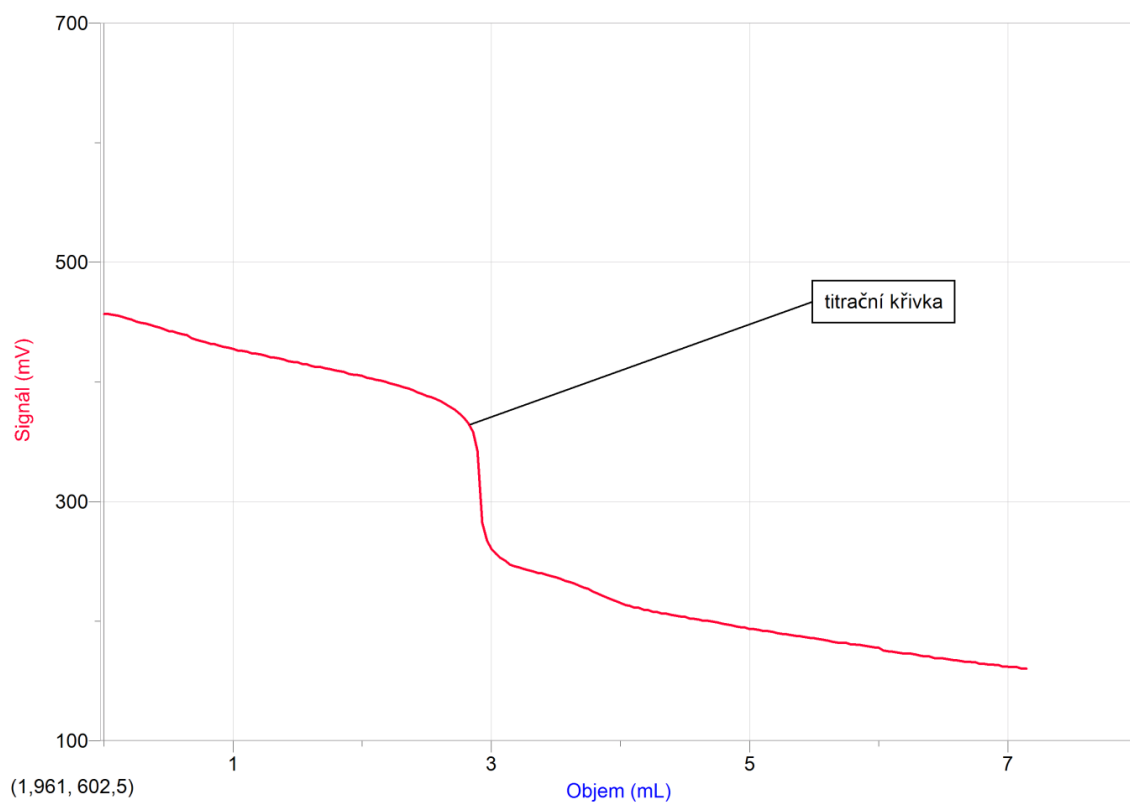
Vyhodnocení:

Průběhem titrace vznikla sigmoidní titrační křivka. U tohoto měření není průběh tak přesný, neboť docházelo ke kolísání signálu na začátku měření a před bodem ekvivalence. Z údajů v tabulkách v levé části LoggerPro jsem zjistila spotřebu (objem) odměrného roztoku a standardní elektrodový potenciál. Po překročení bodu ekvivalence došlo k prudké změně potenciálu. I v tomto případě došlo k nárůstu potenciálu, neboť v roztoku převažovalo oxidační činidlo (manganistan). Kromě bodu ekvivalence lze zjistit i inflexní bod. Bod ekvivalence jsem zjistila z inflexního bodu, který představuje největší nárůst v hodnotě derivace. (tabulka 3) K tomu jsem potřebovala zjistit první derivaci funkce potenciálu (viz kapitola 3.1.2).

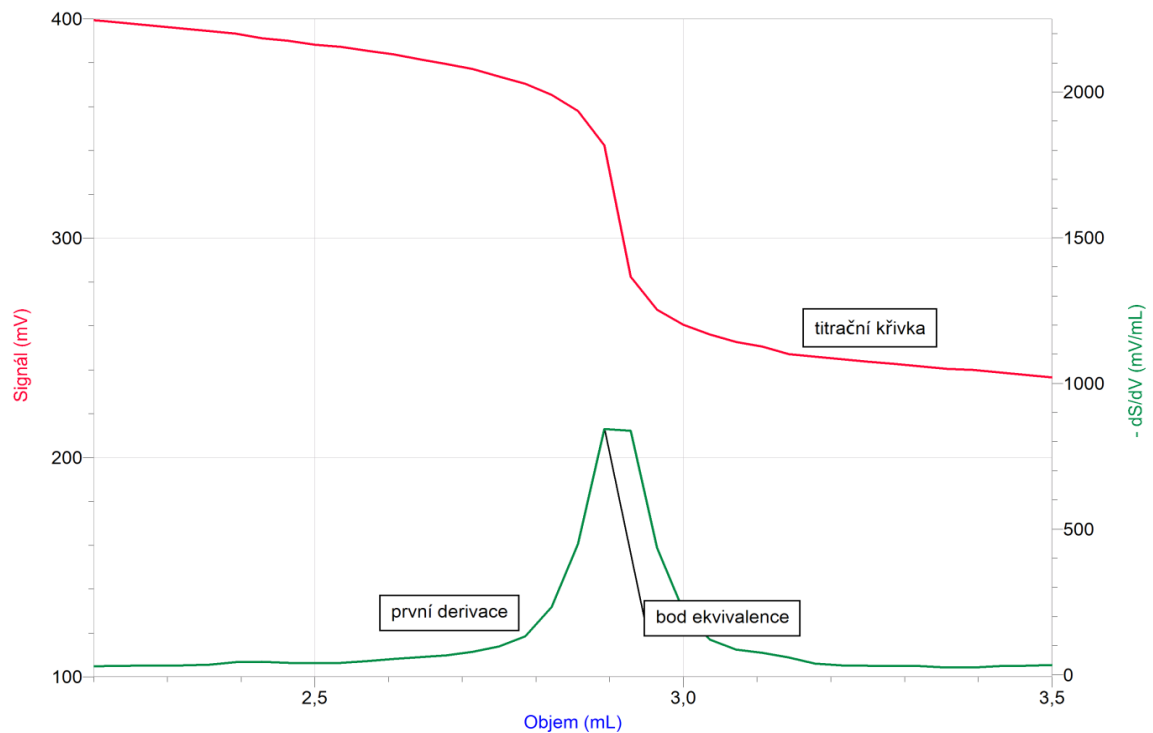
3. 3. 3 Jodometrické stanovení peroxidu vodíku



Obr. 23 Zobrazení titrační křivky s první derivací



Obr. 24 Titrační křivka



Obr. 25 Detailní zobrazení bodu ekvivalence

Tabulka 4 Hodnoty spotřeby odměrného roztoku a potenciálu v okolí bodu ekvivalence při jodometrickém stanovení peroxidu vodíku

V [cm ³]	E ⁰ [mV]	dV/dE
2,57	385,50	47,47142
2,61	383,82	54,21018
2,64	381,61	61,19448
2,68	379,36	66,67825
2,71	377,12	79,85566
2,75	373,75	98,18945
2,79	370,38	132,1288
2,82	365,33	232,9919
2,86	358,07	448,5504
2,89	342,39	843,4635
2,93	282,44	837,8433
2,96	267,32	436,1369
3,00	260,59	219,0233
3,04	256,14	121,4068
3,07	252,77	87,19464
3,11	250,52	75,05396
3,14	247,16	59,36656
3,18	246,03	39,25941
3,21	244,91	33,0663

Příprava kyseliny sírové (2mol dm⁻³) – využila jsem kyselinu z manganometrického stanovení peroxidu vodíku

Výpočet koncentrace peroxidu vodíku⁹

1 cm³ 0,1 N roztoku thiosíranu sodného ($c \sim 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) odpovídá $1,7007 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ peroxidu vodíku.

Spotřeba roztoku thiosíranu v bodě ekvivalence $V = 2,89 \text{ cm}^3$

Objem peroxidu vodíku použitého k titraci $V_{\text{pip}} = 5 \text{ cm}^3$

1 cm³ 0,1 N Na₂S₂O₃ ... $1,7007 \cdot 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O}_2$

2,89 cm³ x g H₂O₂

$$x = 2,89 / 1,7007 \cdot 10^{-3}$$

$$\underline{x = 4,915 \cdot 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O}_2}$$

Hmotnost peroxidu vodíku $m = 4,915 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

Molární hmotnost peroxidu $M = 34 \text{ g mol}^{-1}$

Látkové množství peroxidu vodíku $n = ? \text{ (mol)}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = m_{\text{H}_2\text{O}_2} / M_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4,915 \cdot 10^{-3} / 34$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,145 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

koncentrace peroxidu vodíku $c = ? \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2} / V_{\text{pip}}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,145 \cdot 10^{-3} / 0,005$$

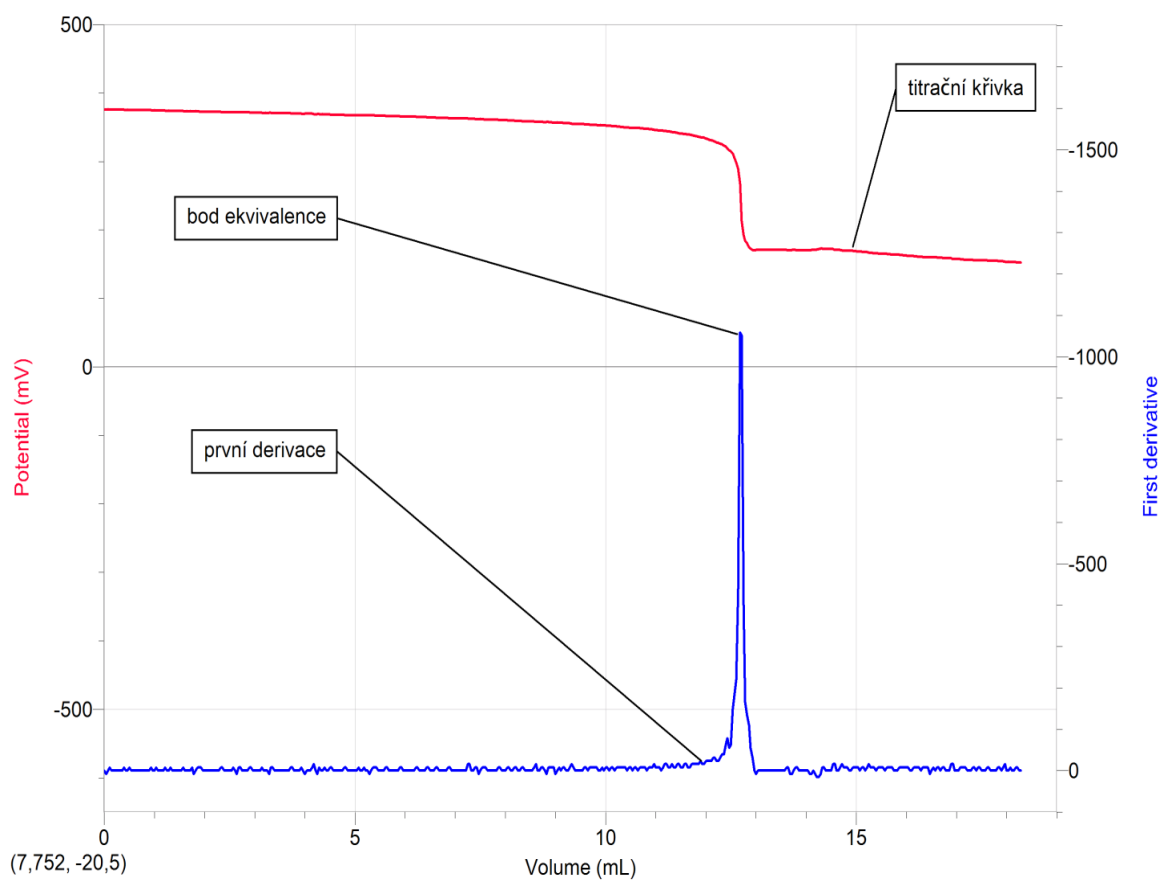
$$\mathbf{c_{H_2O_2} = 0,029 \text{ mol dm}^{-3}}$$

Koncentrace vzorku peroxidu byla $0,029 \text{ mol dm}^{-3}$.

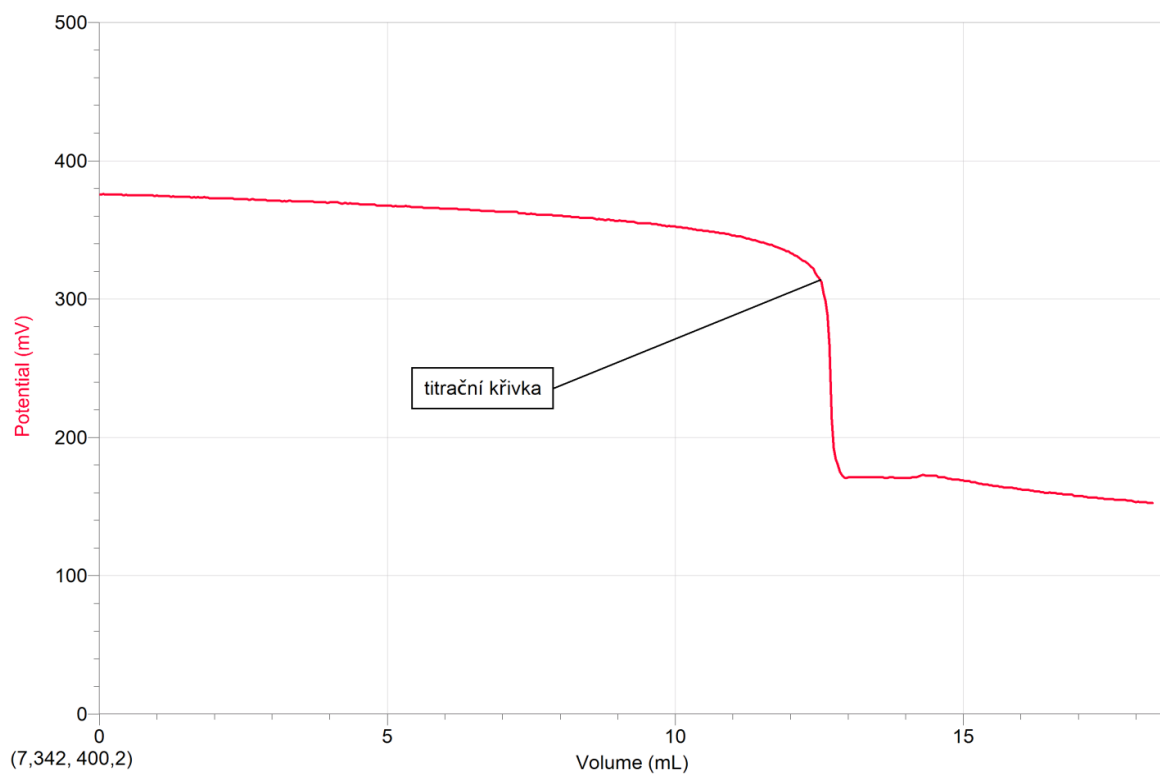
Vyhodnocení:

Průběhem titrace vznikla sigmoidní titrační křivka. Jako u předchozích stanovení jsem zjistila spotřebu, standardní elektrodový potenciál a bod ekvivalence podle návodu v kapitole 3.1.2. Po překročení bodu ekvivalence došlo ke změně potenciálu. Na rozdíl od manganometrického stanovení peroxidu vodíku, kde dochází k oxidaci peroxidu na kyslík, došlo v tomto případě k jeho redukci a tím k poklesu potenciálu v okolí bodu ekvivalence (tabulka 4).

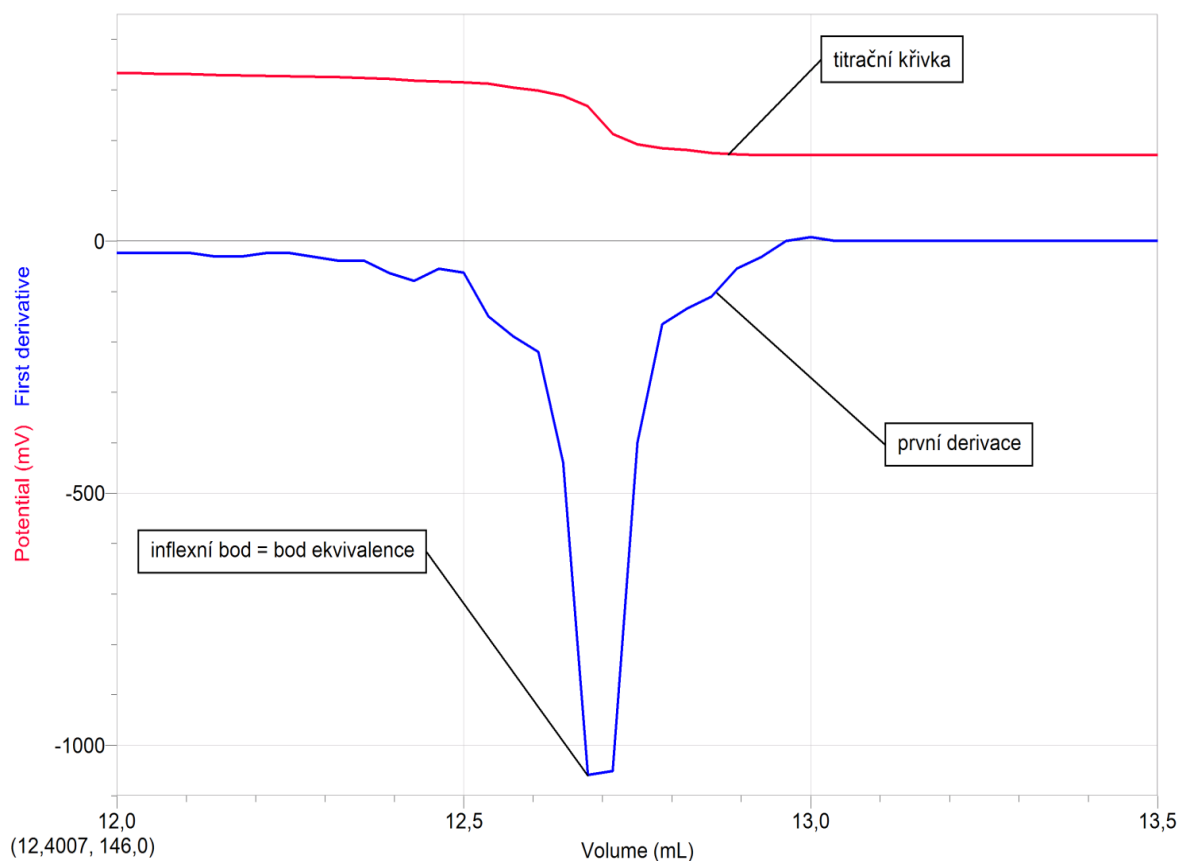
3. 3. 4 Jodometrické stanovení měďnatých solí



Obr. 26 Zobrazení titrační křivky s první derivací



Obr. 27 Titrační křivka



Obr. 28 Detailní zobrazení bodu ekvivalence

Tabulka 5 Hodnoty spotřeby odměrného roztoku a potenciálu při jodometrickém stanovení měďnatých solí

V [cm ³]	E ⁰ [mV]	dV/dE
12,43	318,85	318,8536
12,46	316,61	316,6087
12,50	314,92	314,925
12,54	312,15	312,1539
12,57	304,30	304,2965
12,61	298,68	298,6841
12,64	288,62	288,6169
12,68	267,32	267,3249
12,71	212,99	212,99
12,75	192,26	192,2593
12,79	184,44	184,437
12,82	180,51	180,5084
12,86	174,90	174,896
12,89	172,69	172,6861
12,93	171,00	171,0024
12,96	170,44	170,4411
13,00	171,00	171,0024
13,04	171,00	171,0024

Výpočty⁹:

Příprava vzorku měďnaté soli (zde modrá skalice)

1 cm³ 0,1 N thiosíranu sodného ($c \sim 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) odpovídá 6,3546 mg mědi; objem byrety je 25 cm³, odhadovaná spotřeba v bodě ekvivalence je zhruba 12 cm³. Z toho vyplývá, že na 12 cm³ thiosíranu připadá 12 x 6,3546 mg mědi, tedy 0,0763 g mědi.

$M(\text{modrá skalice } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,55 \text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$

1 mol modré skalice 249,55 g mol⁻¹ ... 1 mol Cu 63,55 g mol⁻¹

x g modré skalice ... 0,0763 g Cu

$x = 0,0763 \cdot 249,55 / 63,55$

$x = 0,2996 \text{ g na } 5 \text{ cm}^3 \text{ vzorku}$

Připravovala jsem roztok do 250 cm³ odměrné baňky, z toho vyplývá:

0,2996 . 50 = 14,98 g modré skalice.

Výpočet obsahu mědi ve vzorku měďnaté soli (modré skalice)

Spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného v bodě ekvivalence činila

$V \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ekv.} = 12,68 \text{ cm}^3$

1 cm³ 0,1 N Na₂S₂O₃ ($c \sim 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) ... 6,3546 mg Cu

12,89 cm³ 0,1 N Na₂S₂O₃ x mg Cu

$x = 6,3546 \cdot 12,68$

$x = 80,5763 \text{ mg Cu}$

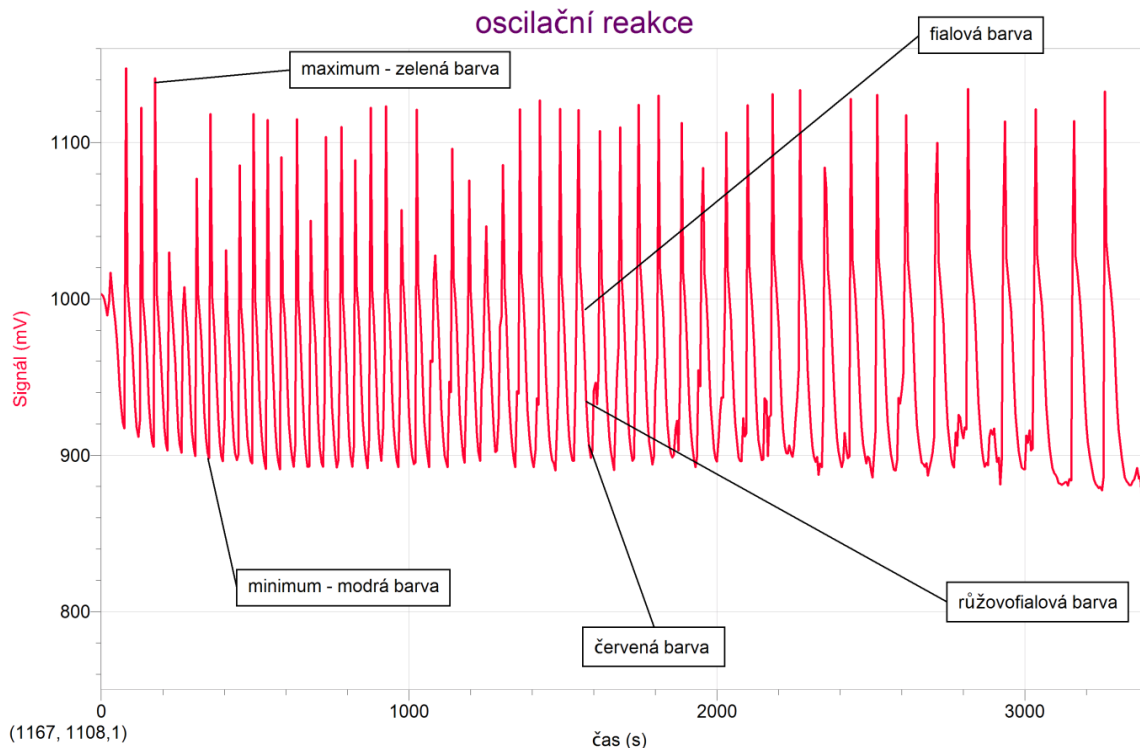
$x \cong 0,0806 \text{ g Cu}$

Ve vzorku měďnaté soli (modrá skalice) bylo obsaženo přibližně 0,0806 g mědi.

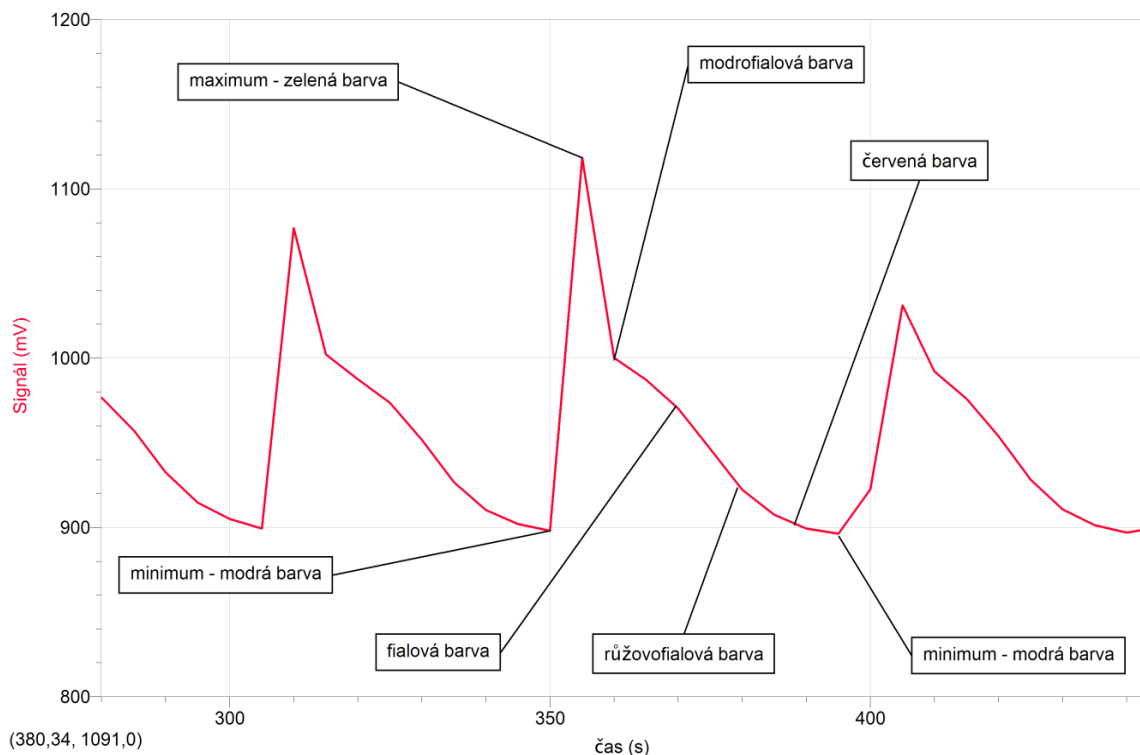
Vyhodnocení:

Průběhem titrace vznikla sigmoidní titrační křivka. Jako u předchozích stanovení jsem zjistila spotřebu, standardní elektrodový potenciál a bod ekvivalence podle návodu v kapitole 3.1.2. Po překročení bodu ekvivalence došlo ke změně potenciálu. Potenciál systému Cu²⁺/Cu je nižší než potenciál systému I₂/I⁻. Takže by teoreticky mělo dojít k oxidaci, a tedy i k nárůstu hodnoty potenciálu v okolí ekvivalence. Ale vznikající jodid měďný CuI je málo rozpustný a potenciál systému Cu²⁺/CuI je větší než hodnota potenciálu systému I₂/I⁻. Proto probíhá reakce $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ zleva doprava (kap. 3.2.4) a dochází k redukci mědi a poklesu hodnoty potenciálu v okolí ekvivalence (tabulka 5).

3.3.5 BZ reakce, oscilační reakce



Obr. 29 Graf průběhu oscilační reakce



Obr. 30 Detailní zobrazení průběhu oscilace od minima k maximum

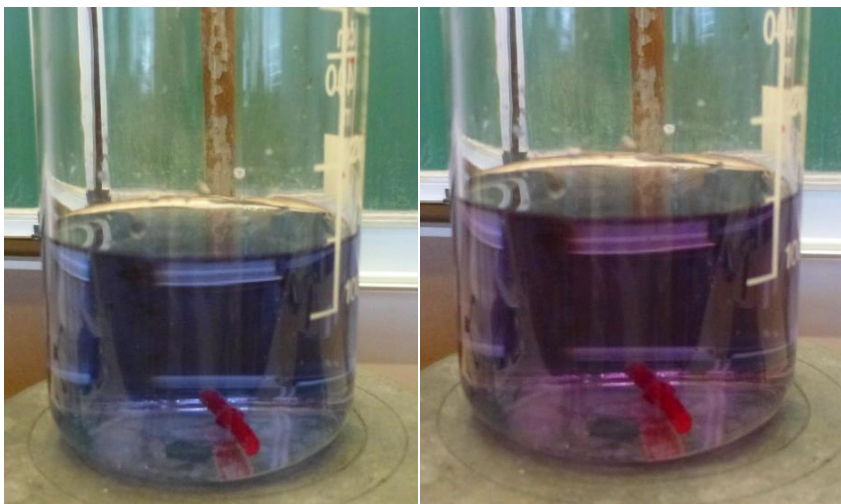
Tabulka 6 **Hodnoty potenciálu při oscilační reakci a odpovídající zbarvení roztoku**
Modrá - minimum; zelená – maximum.

potenciál E^0 [mV]	barva
894,7896	modrá
1118,268	zelená
997,7418	modrofialová
982,3778	fialová
960,8754	fialová
934,4621	růžovofialová
914,2575	červená
903,1731	červená
895,8419	červená
891,1766	modrá
1114,409	zelená
1001,881	modrofialová
988,0604	fialová
968,7678	fialová
941,4776	růžovofialová
918,0459	červená
904,2254	červená
896,333	červená
891,0012	modrá
1090,662	zelená
1002,933	modrofialová



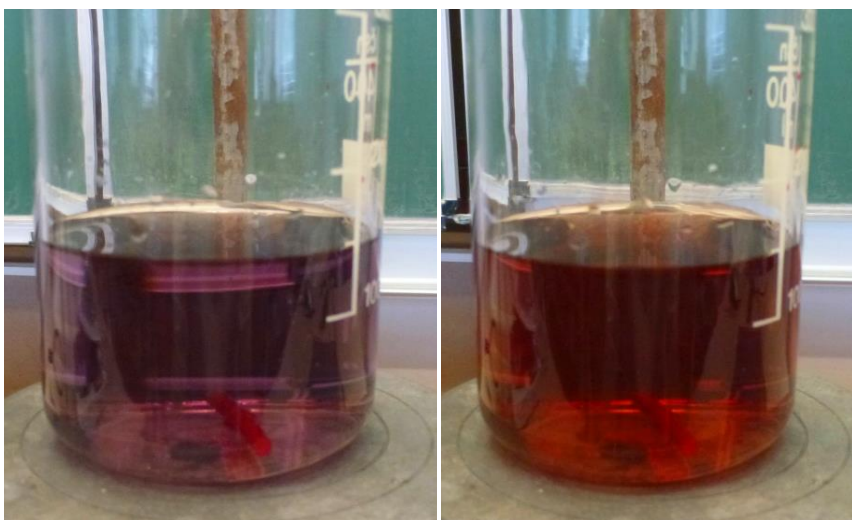
Obr. 31 **Minimum a maximum oscilační reakce**

Modrá barva představující nejnižší hodnotu potenciálu v průběhu reakce $E^0 \sim 890$ mV, zelená barva naopak představuje nejvyšší hodnotu potenciálu v průběhu oscilační reakce $E^0 \sim 1100$ mV.



Obr. 32 Modrofialová barva a fialová barva

Modrofialová barva představuje přibližnou hodnotu potenciálu $E^0 \sim 1000$ mV, fialová barva představuje přibližnou hodnotu potenciálu $E^0 \sim 980$ mV.



Obr. 33 Růžovofialová barva a červená barva

Růžovofialová barva představuje přibližnou hodnotu potenciálu $E^0 \sim 940$ mV, červená barva představuje přibližnou hodnotu potenciálu $E^0 \sim 910$ mV.

Vyhodnocení:

V průběhu měření ORP senzor zaznamenával pravidelně se opakující křivku závislosti signálu na čase. Probíhající oscilační reakce se skládá z několika souběžných oxidačně redukčních reakcí, které způsobují pravidelné změny signálu. V grafu jsem pozorovala maxima a minima hodnoty signálu, kdy maximum představovala zelená barva a minimum modrá barva. Mezi těmito hodnotami se střídaly tyto barvy: fialovomodrá, fialová, růžovofialová a červená. Fáze červené barvy trvala nejdéle. Vše lze vyčíst z grafů

(obr. 29 a 30). Počáteční zelené zbarvení přecházelo přes modrou, fialovou až do červené a zpět na zelenou. Probíhala oscilační reakce a barvy se neustále cyklicky měnily.

4 Závěr

V mé bakalářské práci jsem se zabývala problematikou oxidačně – redukčních reakcí a elektrodoových potenciálů.

Hlavním cílem bylo naučit se ovládat senzor oxidačně – redukčních potenciálů ORP – BTA a navrhnout praktické úlohy, které by se daly využít v laboratořích na středních a vysokých školách.

V mé práci jsou zahrnuty základní principy a možnosti práce se softwarem a přístroji od firmy Vernier, zdaleka zde ale nejsou uvedeny všechny, neboť rozsah možností softwaru je velmi široký.

Možnosti měření v systému Vernier jsem popsala na potenciometrických titracích a tato měření jsem zpracovala tak, aby se dala v budoucnu využít jako návody při laboratorních cvičeních.

Literatura:

- 1) Pavelka V., Schütz A.: Anorganická chemie. SPN, Praha 1974.
- 2) Brown G.I.: Úvod do anorganické chemie. SNTL, Praha 1982.
- 3) Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z.: Základní analytická chemie. Karolinum, Praha 2005.
- 4) Brdička R., Kalousek M., Schütz A.: Úvod do fyzikální chemie. SNTL, Praha 1972.
- 5) Fischer O., Kišová L., Miadoková M., Mollin J.: Fyzikální chemie. SPN, Praha 1983.
- 6) Vysoká škola chemicko-technologická,
<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/sbfchold.html>, staženo 23. 5. 2013.
- 7) Novák J. a kolektiv.: Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz. VŠCHT, Praha 2008.
- 8) Novák J. a kolektiv.: Fyzikální chemie II. VŠCHT, Praha 2001.
- 9) Berka A., Feltl L., Němec I.: Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. SNTL, Praha 1985.
- 10) Vondrák D., Vulterin J.: Analytická chemie. SNTL, Praha 1985.
- 11) Roesky W. H., Möckel K.: Chemische Kabinettstücke. VCH, Weinheim 1994.

Shrnutí

Práce je věnována oxidačně – redukčním dějům a redoxním potenciálům. Zabývá se především problematikou potenciometrických stanovení. Obsahuje náměty na praktické úlohy, při kterých bylo použito senzoru na měření oxidačně – redukčních potenciálů ORP - BTA od firmy Vernier. Úlohy jsou zaměřeny na sledování oxidačně – redukčních potenciálů při potenciometrických titracích. Pozornost je také věnována změnám redoxních potenciálů při oscilačních reakcích. Součástí je kapitola věnovaná práci s ORP senzorem a softwarem Logger Pro.

klíčová slova: oxidace, redukce, redoxní potenciál, potenciometrická titrace, bod ekvivalence

Summary

This thesis focuses on oxidation-reduction processes and potentials. Especially it focuses on the issue of potentiometric titration. The thesis includes suggestions for practical tasks, where the ORP- BTA sensor was used. In the practical part there are compiled tasks, where the ORP – BTA sensor was used. Practical tasks focus on measuring oxidation-reduction potentials at potentiometric titration and determination of the titration ending. The thesis also includes chapter, which pays attention to four-color oscillating reactions.

keywords: oxidation, reduction, redox potential, titration, equivalence point