

## DOPLŇEK

### Měření a modelování pH jako propojení středoškolské chemie a matematiky

Příloha obsahuje podrobnosti k realizaci úlohy na měření a modelování pH, které mají usnadnit učitelům přípravu laboratorního cvičení, sumarizovat teoretickou přípravu žáků, a nakonec nabídnout pracovní list pro žáky. Níže uvedené číslování kapitol respektuje číslování kapitol v článku, ve kterých se autoři odkazují na další podrobnosti uvedené v této příloze. Pro látkovou koncentraci je použita zjednodušující jednotka „M“ místo  $\text{mol dm}^{-3}$ .

#### (3.1) Limity úlohy

Řekněme si na úvod problémy, které mohou při realizaci úlohy nastat, aby učitelé mohli zvažovat, jak případně úlohu modifikovat, aby byla použitelná právě v jejich školním prostředí:

- 1) Úloha je založena na zjišťování poměrně přesné hodnoty pH, a proto je důležité mít funkční pH elektrody, které je možné kalibrovat pomocí roztoků pufrů, které jsou adekvátně uchovávány. Pro realizaci úlohy jsou pro 14 člennou skupinu žáků potřeba ideálně alespoň 4 pH elektrody, protože dílčí skupinky o 3–4 žácích pak mohou pracovat po celou dobu s jednou elektrodou. Výhodou je použití školní měřicí systémy, které při měření zaznamenávají měřené hodnoty do grafu, ve kterém lze přímo provádět základní matematické operace. Jestliže škola měřicí systémy nemá, zpracovávají žáci měřené hodnoty pH v tabulkovém procesoru.

Kalibrace pH elektrod může být ve školním prostředí někdy problém, protože kvalita elektrod silně závisí na tom, jak se o ně pečuje. Při nepoužívání musejí být skladovány v uchovávacím roztoku, což je obvykle nasycený roztok KCl, který je v krycí nádobce, do které se elektroda po použití ukládá. Tím se zajistí, že nevyschne elektrolyt ve srovnávací elektrodě. Jakmile je elektroda ponechána delší dobu otevřená na vzduchu, dochází k vysychání roztoku uvnitř elektrody, elektroda měří chybně a je potřeba vyměnit elektrolyt uvnitř elektrody. Ovšem i u správně skladovaných elektrod je potřeba na začátku zajistit jejich správné měření, a tak se před úlohou změří pH dvou pufrů, aby se zjistilo, zda elektroda měří správně, tedy ukazuje hodnotu pH velmi blízkou hodnotě pufru. Pokud to tak není, je nutné elektrodu zkalibrovat, ideálně na tyto dva pufrů, a poté znovu ověřit, že elektroda již měří správně. Kalibrace elektrod může být někdy časově nepředvídatelná, protože ustavování rovnováhy na skleněné membráně iontově selektivní elektrody může trvat i pár minut, a tak je nutné počítat s časovou rezervou na kalibraci elektrod pro celou skupinu žáků.

- 2) Dále je úloha poměrně náročná na dostatek vhodného chemického nádobí, konkrétně odměrného nádobí, které je kalibrováno na určitý objem. Pro 4 skupiny žáků je potřeba 100ml odměrná baňka pro zásobní roztok do skupiny a šest 100ml odměrných baněk pro ředěné roztoky. To je dohromady 28 odměrných baněk o objemu 100 ml, což jsou nároky, které nemusí splnit mnohá školní laboratoř. Situaci lze řešit omezením počtu baněk na dvě, kdy jedna baňka je se zásobním roztokem a druhá slouží k ředění. V ní žáci ředí postupně roztoky a po řádném promíchání roztoky přelévají do označených kádinek. Dále je možnost použít sadu odměrných baněk o různém objemu, jenže to klade další nárok na pozornost žáků, kteří musejí pozorně počítat objem odebraného roztoku s ohledem na požadovanou koncentraci a objem dané baňky, do které roztok ředí. Rovněž je možno využít odměrných válců pro přípravu roztoků a ředit kyselinu v nich, nicméně je zásadní roztok ve válci správně zamíchat. V odměrném válci lze pH i proměřit, případně opět přelévat do suchých označených kádinek.
- 3) Kritickým bodem může být též standardizace roztoku HCl. Doporučujeme, aby učitel předem připravil roztok HCl a stanovil její koncentraci. Roztoky silných kyselin lze standardizovat na základní látky, jako jsou uhličitany, u kterých je potřeba zajistit, aby byly vysušené a tedy nepohltily vzdušnou vlhkost. Krok s vyvažováním uvolněného  $\text{CO}_2$  však mírně prodlužuje stanovení. Vhodnější se tedy jeví použití základní látky tetraboritanu sodného  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , jenž musí být pro analytické potřeby správně skladován, ideálně v exsikatoru nad vlhkým NaBr, aby při vážení dále nevlhlnul.

#### (3.2) Laboratorní příprava učitele

Pro žáky prvního nebo druhého ročníku SŠ, kteří tuto úlohu vypracovávají, je vhodné, aby během cvičení dělali co nejméně různorodých pracovních kroků, které by odváděly jejich pozornost od hlavního cíle cvičení, tedy porozumět vztahu mezi koncentrací HCl a naměřeným pH. Proto doporučujeme, aby standardizaci roztoku HCl a přípravu pH elektrod provedl učitel a ne žáci.

Jmenovitě, učitel před laboratorním cvičením (1) připraví roztok HCl a (2) stanoví jeho přesnou koncentraci, poté (3) naředí roztok HCl o známé koncentraci do zásobních baněk pro jednotlivé skupiny a (4) připraví kalibrované pH elektrody, ověří jejich přesnost.

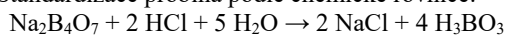
Analytickou molární koncentraci kyseliny chlorovodíkové HCl je zapotřebí stanovit před laboratorním měřením, například pomocí standardizace acidimetrickou titrací (acidimetrií). Při ní se připraveným odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové HCl titruje roztok boraxu (dekahydrátu tetraboritanu sodného  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

o známé koncentraci/látkovém množství. Známa navážka boraxu se rozpustí ve vodě a buď na acidobazický indikátor (methyloranž či methylčerveně, přechod ze žluté do červené) či za využití instrumentální techniky (pH elektrody) se provádí titrace do zjištění bodu konce titrace. Podle spotřeby odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové HCl se vypočítá její přesná molární koncentrace.

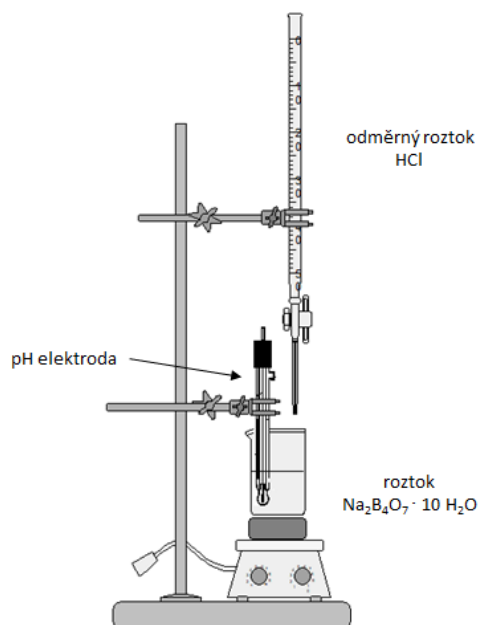
(1) Příprava zásobního roztoku HCl o  $c = 0,3$  M.

Uvažujme, že je k dispozici zásobní láhev HCl, která má tyto parametry deklarované na láhvi:  $M_r = 36,46$ ,  $1 \text{ dm}^3 = 1180 \text{ g}$ , 35 % hm. Vypočítáme, že pro přípravu 500 ml roztoku HCl o  $c = 0,3$  M je třeba odebrat 13 ml koncentrované kyseliny a naředit destilovanou vodou do odměrné baňky o  $V = 500$  ml. Z praktických důvodů je vhodnější odebrat nepatrně větší objem než vypočítaný, protože tékáním chlorovodíku z láhve může být koncentrace HCl v této láhvi spíše nižší než deklarovaná hodnota.

(2) Standardizace probíhá podle chemické rovnice:



Z poměru látkových množství/stechiometrických koeficientů spočítáme teoretickou navážku  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , aby spotřeba 0,3M HCl byla 12,5 ml (polovina byrety o  $V = 25$  ml). Teoretická navážka  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  je 0,715 g. Při standardizaci se naváží přibližně přesně vypočítané množství soli (nejpravděpodobněji budou k dispozici předvážky s přesností na 2 desetinná místa), kvantitativně se převede do kádinky, kde se rozpustí v takovém množství vody, aby byla dostatečně ponořena pH elektroda. Kádinka se umístí na magnetickou míchačku a přidá se do ní magnetické míchadlo. K laboratornímu stojanu se pomocí svorek a držáku připevní byreta a pH elektroda tak, aby byla elektroda ponořena v měřeném roztoku. Schéma aparatury je zobrazeno na obrázku níže.



Jedná se o acidimetrii, ze třikrát provedené titrace se spočítají dle níže uvedeného postupu tři hodnoty koncentrací, které se zprůměrují a je získána přesná koncentrace HCl.

Při výpočtu koncentrace HCl při reakci s tetraboritanem platí stechiometrický poměr v bodě ekvivalence:

$$\frac{n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{2}$$

Látkové množství tetraboritanu lze vyjádřit ze znalosti jeho navážky  $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$  a molární hmotnosti  $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$ , zatímco látkové množství HCl z její koncentrace  $c(\text{HCl})$  a objemu  $V(\text{HCl})$ . Po úpravě získáme následující rovnici.

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{2} c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

Úpravou rovnice a dosazením známé hodnoty molární hmotnosti dekahydrátu tetraboritanu sodného vyjádříme stanovenou koncentraci HCl:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{381,4 \text{ g/mol} \cdot V(\text{HCl})}$$

Dosazením přesné navážky dekahydrátu tetraboritanu sodného a spotřeby HCl (v litrech) pro tři stanovení získáme koncentrace roztoku HCl, které zprůměrujeme.

(3) Příprava zásobního roztoku pro skupiny žáků

Roztok o  $c(\text{HCl}) = 0,3$  M je výchozí roztok učitele, ze kterého připravuje jednotlivým skupinám zásobní roztok o  $c(\text{HCl}) = 0,03$  M. Z bilance látkového množství HCl ve výchozím roztoku HCl učitele a připravovaném zásobním roztoku pro žáky vypočítáme, že pro přípravu 100 ml HCl o  $c(\text{HCl}) = 0,03$  M je potřeba odebrat 10 ml HCl o  $c(\text{HCl}) = 0,3$  M a doředit v odměrné baňce destilovanou vodou po rysku. Přesná koncentrace roztoku HCl připraveného učitelem však nejspíše nebude přesně 0,3000 M, a tak učitel buď spočítá a uvede žákům koncentraci HCl po naředění 10 ml roztoku HCl (v našem uváděném případě by to bylo 0,032 M), nebo vypočítá z bilance látkového množství odebraný objem tak, aby po naředění do 100 ml byla koncentrace HCl 0,03 M.

Tento roztok naředěný pro skupiny žáků se dá označit jako výchozí, jeho koncentraci  $c(\text{HCl})$  lze tedy indexovat jako  $c_0(\text{HCl})$ .

(4) Příprava pH elektrod

Učitel připraví pH elektrody a přeměří jimi pH pufrů. Jestliže některá elektroda naměří jiné pH, než je pH pufru, je potřeba ji zkalibrovat.

Uvedené kroky přípravy učitele mohou trvat cca 40 min, případně déle, jestliže je nutná kalibrace elektrod. Při každém dalším provedení tohoto cvičení se však čas na přípravu razantně zkrátí, neboť je zásobní roztok HCl připraven a standardizován. Učitel tedy pouze připraví čtyři výchozí roztoky pro žákovské skupiny naředěním zásobního standardizovaného roztoku HCl, na což je potřeba  $4 \times 10$  ml HCl, a připraví elektrody.

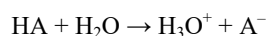
### (3.3) Potřebné dovednosti a znalosti žáků před laboratorními cvičeními

Laboratorní dovednosti žáků souvisejí se správnou laboratorní praxí, kdy žáci rozlišují chemické nádoby, které jsou kalibrované (odměrné nádoby) a nekalibrované (ostatní pomocné nádoby, např. sklo s orientační stupnicí). U odměrného nádobí žáci rozlišují nádoby na dolítí (odměrná baňka a odměrný válec) a na vylití (pipeta, byreta). Při provedení laboratorního cvičení si žáci uvědomují, při kterých dílčích úkonech je nutné používat suché nádoby a pomůcky, aby nedocházelo ke změně koncentrace roztoku, nebo kdy je nutné roztok kvantitativně převést do jiné nádoby. Např. při ředění 0,03M HCl může být v odměrné baňce zbytek vody po vymývání, neboť se v ní pak kyselina ředí další vodou. Pipety, případně odměrné válce, pomocí nichž se odebírá 0,03M HCl pro ředění naopak musejí být čisté a suché, případně vypláchnuté odebíraným roztokem HCl. Při použití odměrných válců na odměřování 0,03M HCl je třeba daný objem kvantitativně přenést, tedy vypláchnout do odměrné baňky.

Z teoretických znalostí potřebují žáci chápat, co je to elektrolyt a že elektrolyt ve vodných roztocích podléhá elektrolytické disociaci. Žáci napíšou rovnici disociace elektrolytů, z nichž podstatná je disociace jednosytné silné kyseliny HCl, rozlišují, co je to silný a slabý elektrolyt a v čem se liší disociace těchto dvou elektrolytů. V případě, že učitel použije empiricko-teoretický přístup, přicházejí žáci do laboratoře bez znalosti definice pH a experimentální měření a hledání závislosti pro ně může být skutečně objevné. U teoreticko-empirického přístupu znají žáci před provedením praktické úlohy výpočetní vztah  $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Z praxe však víme, že žáci si mnohdy nedokážou propojit znalosti z teoretických hodin s tím, co provádějí prakticky (je to ona výše zmíněná matematická gramotnost, kterou žáci nemusejí být schopni aplikovat), a tak i v tomto případě může být pro žáky potvrzující badání užitečné.

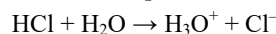
Následuje stručné shrnutí teoretických znalostí, kdy žáci prvního ročníku SŠ obvykle znají teorii kyselin a zásad, často také s výpočtem pH. Ten však pro provedení úlohy není podstatné znát předem, a tak lze úlohu zařadit i v případě, že logaritmickou funkcí žáci skutečně vůbec neznají (níže závislost přesto pro pořádek uvádíme).

Ze základní školy je všem žákům známý pojem kyselost a zásaditost, i to, čím je charakteristická kyselina a zásada. Obecně lze definovat kyselinu HA jako látku schopnou odštěpovat proton  $\text{H}^+$ . Ten není schopen dlouhodobé samostatné existence, a tak se ve vodném prostředí váže na molekuly vody za vzniku oxoniového kationtu  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



Síla kyselin se pozná podle toho, jak ochotně jsou její molekuly schopny odštěpovat proton  $\text{H}^+$ . Silné kyseliny odštěpují proton výrazně snadněji, a v rovnováze je tak kyselina prakticky zcela disociována, a tak lze jako molár-

ní koncentraci oxoniových kationtů  $\text{H}_3\text{O}^+$  uvažovat molární koncentraci silných jednosytných kyselin (HA). Známou a dobře dostupnou silnou jednosytnou kyselinou je kyselina chlorovodíková HCl, v jejímž vodném roztoku nastává disociace podle rovnice:



Jinými slovy, veškeré disociované vodíkové kationty z HCl vytvoří s vodou oxoniové kationty. Tzn. že množství oxoniových kationtů je stejné, jako by bylo teoretické množství HCl před disociací, což lze vztažením na jeden litr vyjádřit jako koncentraci. Tato rovnost by neplatila v případě slabých ani silných vícesytných kyselin.

Koncept pH je též známý ze základní školy, ovšem pouze kvalitativně, jak již bylo zmíněno. Přesná definice veličiny pH zní, že se jedná o záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů  $\text{H}_3\text{O}^+$  v roztoku:

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Pro potřeby středoškolské chemie (kvůli zjednodušení) se veličina aktivita nahrazuje molární koncentrací, jelikož v dostatečně zředěných roztocích lze zanedbávat vzájemné ovlivňování iontů v roztoku, tzn. že aktivitní koeficient je velmi blízký hodnotě 1. Rovnice pro výpočet pH pak má tvar:

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Jakmile je známa koncentrace oxoniových kationtů v roztoku, což je u silných jednosytných kyselin stejné množství (koncentrace) jako je množství (koncentrace) kyseliny, snadno se vypočítá pH roztoku.

Z matematických znalostí je důležité rozlišovat u grafů nezávislou a závislou proměnnou, tedy že nezávislé proměnné jsou ty veličiny, které můžeme ovlivňovat a vynášejí se na osu  $x$ . Závislé proměnné sledujeme na ose  $y$  a mění se s měnící se hodnotou nezávislé proměnné. Prakticky: připravujeme roztoky o určité teoretické koncentraci (osa  $x$ ), u kterých následně měříme jejich pH. pH je tedy závislé (zatím nevíme, jestli ta závislost má nějakou konkrétní funkci) na koncentraci roztoku.

### (4.) Laboratorní cvičení – zadání pro žáky

Následuje pracovní list, který má několik částí. Celé laboratorní cvičení je rámováno badatelskou otázkou, která se stala názvem úlohy. Po teoretickém úvodu je definován úkol, který mají žáci vyřešit, jsou uvedeny potřebné pomůcky a chemikálie, dvě krátké otázky, které zjišťují, zda žáci chápou princip disociace. Postup obsahuje jednotlivé kroky vedoucí k naměření pH ředěných roztoků HCl. Výsledky zaznamenávají žáci do tabulky, data přenášejí do tabulkového procesoru, ve kterém sestavují graf, u kterého hledají nejvhodnější matematickou funkci popisující průběh závislosti. Grafy lze také rovnou vyhodnocovat ve spolupracujícím programu, pokud žáci měří pH pomocí školního měřicího systému. Žáci řeší další doplňující otázky a úkoly a na konci cvičení reflektují, co se naučili.

## Jaká je matematická závislost mezi koncentrací oxoniových kationtů a pH roztoku?

### TROCHA TEORIE NIKOHO...

Vzpomínáte, co je pH? Stupnice vyjadřující míru kyselosti nebo zásaditosti. Ve vodných roztocích je kyselost vyjádřena množstvím oxoniových kationtů  $\text{H}_3\text{O}^+$ , protože malý kation (proton)  $\text{H}^+$  není schopen dlouho zůstat osamocen, ale zreaguje s vodou  $\text{H}_2\text{O}$ . Vodíkové kationty  $\text{H}^+$  vznikají odštěpením (disociací) z molekuly kyseliny. Silné kyseliny disociují velmi dobře, rozpadají se na ionty. Silné jednosytné kyseliny, které mají jeden odštěpitelný vodík, mají stejnou koncentraci disociovaných iontů  $\text{H}^+$ , a z nich vzápětí iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ , jako je koncentrace kyseliny. Čím víc je v roztoku oxoniových kationtů  $\text{H}_3\text{O}^+$ , tzn. je vyšší koncentrace  $\text{H}_3\text{O}^+$ , tím kyselejší je roztok. Co to znamená? Už slovní spojení čím – tím napovídá, že mezi koncentrací  $\text{H}_3\text{O}^+$  a pH je nějaký vztah. Prozkoumejte, jak lze tento vztah matematicky vyjádřit.

### ÚKOL PRO VÁS

Ze základního roztoku HCl připravte ředěním roztoky o různých koncentracích iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ . U těchto roztoků proměřte pH a sestavte graf, ve kterém budete sledovat závislost pH na koncentraci  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Naměřené body v grafu proložte různými funkcemi a rozhodněte, která závislost nejlépe odpovídá naměřeným hodnotám. Jaký je předpis rovnice křivky proložených bodů? Díky ní budete moci vyřešit několik dalších úkolů.

### CO BUDETE POTŘEBOVAT

**Pomůcky:** odměrné baňky (6 ks, 100 ml), malé kádinky (8 ks), větší odpadní kádinka nebo nádoba, pH elektroda, stříčka s destilovanou vodou, buničina.

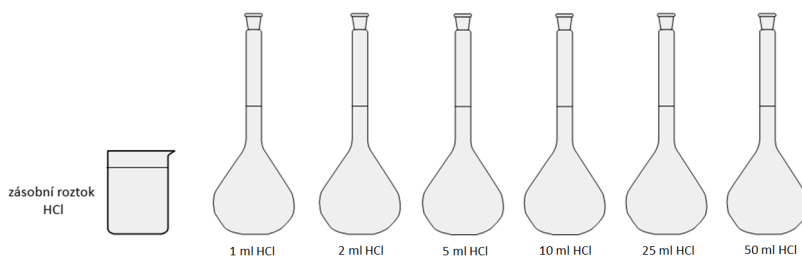
**Chemikálie:** kyselina chlorovodíková HCl ( $c = 0,03 \text{ M}$ ), destilovaná voda  $\text{H}_2\text{O}$ .

### ROZUMÍTE TEORII?

1. Napište rovnici disociace kyseliny chlorovodíkové HCl:
2. Jaká je koncentrace  $\text{H}_3\text{O}^+$  v zásobním roztoku o  $c(\text{HCl})=0,03 \text{ M}$ ?

### EXPERIMENTUJTE, BÁDEJTE

1. Do 6 odměrných baněk (100 ml) postupně napipetuje po 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml a 50 ml vzorku zásobního roztoku kyseliny chlorovodíkové o  $c_0(\text{HCl})$ .
2. Baňky doplňte destilovanou vodou po rysku a označte je, aby bylo zřejmé, z kolika ml zásobního roztoku kyseliny chlorovodíkové byly tyto zředěné roztoky připraveny. Ředěním roztoků kyseliny  $c_0(\text{HCl})$  dle postupu tak vzniknou roztoky s koncentracemi  $c_1(\text{HCl}) - c_6(\text{HCl})$ , viz obr. níže.



Tabulka I níže zpřehledňuje vztahy mezi koncentrací  $c_0(\text{HCl})$  a koncentracemi  $c_1(\text{HCl}) - c_6(\text{HCl})$ .



3. Spočítejte teoretickou hodnotu pH, pokud by se do odměrné baňky (100 ml) pipetovalo a poté naředilo následující množství HCl o  $c(\text{HCl}) = 0,03 \text{ M}$ :

a) 20 ml ..... pH = \_\_\_\_\_

b) 2,5 ml ..... pH = \_\_\_\_\_

4. Navrhněte přípravu roztoku kyseliny HCl, který by měl  $\text{pH} = 4$ . Kolik zásobního roztoku musíte odebrat a naředit na požadovaný objem?  $V(\text{HCl}) = \underline{\hspace{2cm}}$

Připravte tento roztok a změřte jeho pH. Nakolik se liší naměřená hodnota od vypočítané?  
 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$

5. Shrňte za skupinu vaše zjištění:

Zvýší-li se koncentrace  $\text{H}_3\text{O}^+$  desetkrát, hodnota pH se \_\_\_\_\_ .

Sníží-li se koncentrace  $\text{H}_3\text{O}^+$  stokrát, hodnota pH se \_\_\_\_\_ .

6. Diskutujte s ostatními skupinami výsledky měření a chyby, které se podílejí na správnosti měření.

### ZÁVĚR

Jaká jsou podle vás nejdůležitější zjištění z této úlohy? Zodpovězte úvodní otázku dnešního cvičení.

Zamyslete se:

a) co nového jste se naučili z chemie:

b) co nového jste se naučili z matematiky:

c) jakou dovednost jste se naučili nebo procvičili v laboratoři: