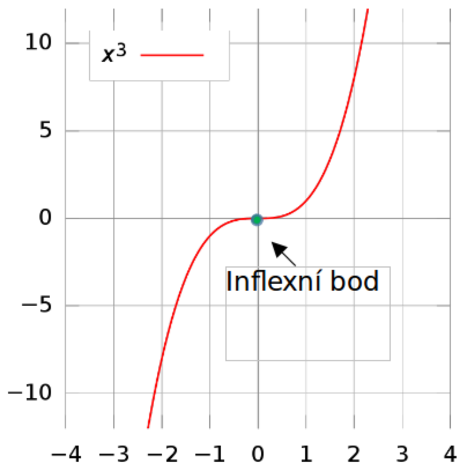
Samsonkova metoda vyhodnocení bodu ekvivalence

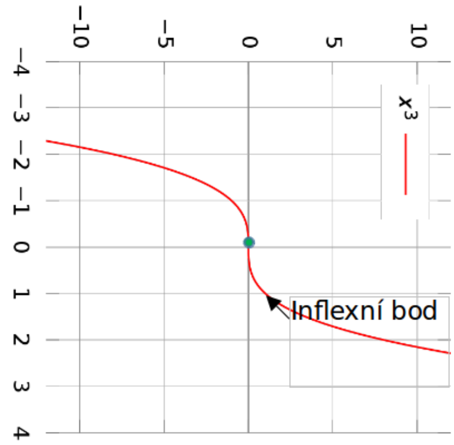
Samsonkova metoda vyhodnocení bodu ekvivalence vychází z jednoduchého předpokladu. Ve stejném místě jako je bod ekvivalence na titrační křivce, je zároveň tzv. **inflexní bod** křivky. Inflexní bod je takový bod, ve kterém se mění konkávnost („vypuklost") funkce na konvexnost („dutost") či naopak. Pro jednoduchost se omezíme na tvrzení, že všechny funkce jsou polynomy, tedy funkce tvaru:

$$y = a \cdot x^n + b \cdot x^{n-1} + c \cdot x^{n-2} \; \ldots$$

kde n je celé číslo, a, b, c reálné koeficienty. Jaké křivky vůbec mohou mít inflexní bod? Začněme od nejjednoduššího polynomu nultého stupně. Polynom nultého stupně je to, co označujeme jako konstantu. Graficky se vyznačuje jako přímka rovnoběžná s osou x. Přímka evidentně není ani konvexní, ani konkávní, natož aby existoval bod, kde se tato vlastnost bude měnit. Polynom nultého stupně tedy nemá inflexní bod. Pokud postoupíme k polynomu prvního stupně, získáme závislost y na x, kterému říkáme lineární funkce, či lineární závislost. Ta je opět graficky interpretována přímkou, takže nemůžeme uvažovat konvexnost/konkávnost funkce. Následuje polynom druhého stupně, tedy to, čemu říkáme kvadratická funkce (závislost y na x^2). Takováto funkce už je konvexní či konkávní, problémem je, že nemůže být obojí zároveň (konvexnost či konkávnost závisí na znaménku koeficientu před x^2), tudíž opět neexistuje inflexní bod. Až u polynomu třetího stupně se setkáváme s tzv. inflexním bodem. V Grafu 1 můžete vidět funkci $y = x^3$ s vyznačeným inflexním bodem. Nalevo od něj je funkce tzv. ryze konkávní, napravo od něj je funkce tzv. ryze konvexní.



Graf 1: Funkce $y = x^3$



Graf 2: Inverzní funkce

Nyní si představte, že tento graf vezmeme a otočíme jej doprava o 90°. Dostáváme sice jinou funkci (přesto stále funkci, jelikož jedné hodnotě x odpovídá pouze jedna hodnota y – definice funkce), ale s inflexním bodem na nezměněném místě. Pokud bychom otočenému grafu vložili na osu y pH a na osu x množství přidaného činidla (kyseliny), zjišťujeme, že se jedná o křivku podobnou titrační křivce zásady titrované kyselinou.

Jak můžeme graficky vidět, pokud by se jednalo u naší otočené funkce skutečně o závislost pH na objemu přidaného činidla (kyseliny), inflexní bod by se skutečně shodoval s bodem ekvivalence. Jako důkaz toho, že bod ekvivalence = inflexní bod by mělo toto odvození stačit. ☺

Nyní, když víme co je to inflexní bod a kde je, si ukážeme, jak vypočítat jeho souřadnice. Pro inflexní bod platí, že se nachází v místě/místech, kde je druhá derivace funkce rovna nule, neboli:

$$y'' = 0$$

U druhých derivací se častěji setkáme s následujícím zápisem. Vypadá sice efektivněji, ale vyjadřuje to stejné, jako výše zmíněný vztah:

$$\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2} = 0$$

Nyní se nám tu však objevuje nový operace, který ne každý z vás může dobře znát, a to derivace. Pro naše účely nám bude stačit umět zderivovat jeden jediný typ funkce a to funkci polynomickou. Derivace je typ operace, jehož vstupem i výstupem je funkce. Derivace polynomu se provádí následovně:

$$y = x^a \qquad \longrightarrow \qquad \text{derivace} \qquad \longrightarrow \qquad y' = a \cdot x^{n-1}$$

Například:

$$y = 5x^3 \qquad \longrightarrow \qquad \text{derivace} \qquad \longrightarrow \qquad y' = 5 \cdot 3 \cdot x^2 = 15 \cdot X^2$$

$$y = \frac{1}{4}x^4 \qquad \longrightarrow \qquad \text{derivace} \qquad \longrightarrow \qquad y' = \frac{1}{4} \cdot 4 \cdot x^3 = x^3$$

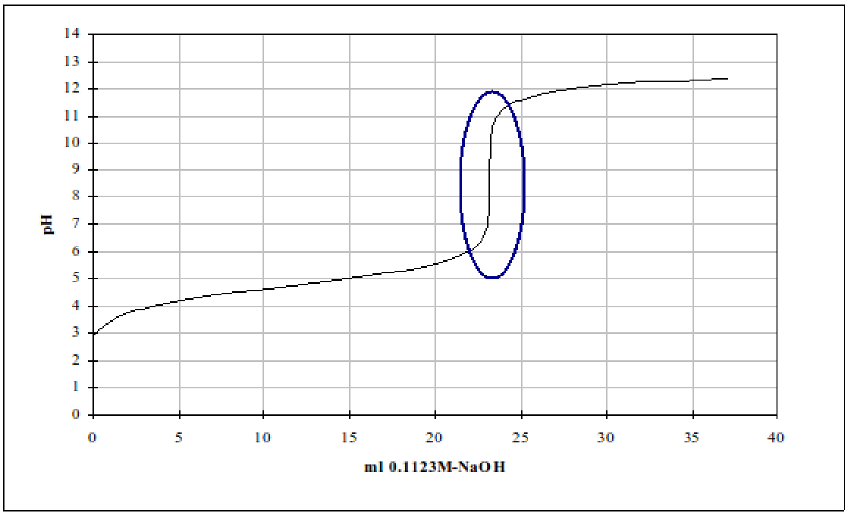
Dále je potřeba vědět, jak se derivuje součet/rozdíl. Při derivaci takovéto funkce se postupuje tak, že se zderivuje každý člen „samostatně“:

$$y = 666 \qquad \longrightarrow \qquad \text{derivace} \qquad \longrightarrow \qquad y' = 0$$

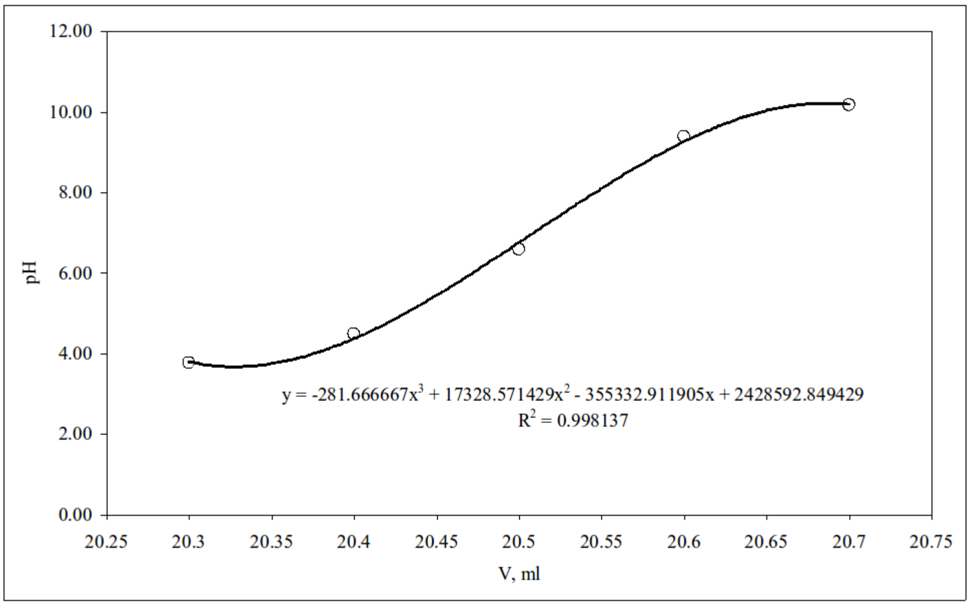
$$y = x^2 + x + 3 \qquad \longrightarrow \qquad \text{derivace} \qquad \longrightarrow \qquad y' = 2 \cdot x + 1 \cdot x^0 + 0 = 2x + 1$$

S pomocí univerzálního vzorce pro derivaci polynomu uvedeného výše by však neměl být problém dopátrat se důvodu, proč je derivace konstanty rovna nule.

Nyní již víme co je inflexní bod, proč je shodný s bodem ekvivalence, a umíme inflexní bod vypočítat. Nyní tyto 3 získané vědomosti aplikujeme a naučíme se tím vyhodnotit bod ekvivalence z titrační křivky. Uvažujme, že jsme v laboratoři naměřili hodnoty pH v závislosti na objemu přidaného roztoku hydroxidu sodného o přesně známé koncentraci. Graf této závislosti vypadá následovně:



Graf 3: Titrační křivka



Graf 4: Titrační křivka v okolí bodu ekvivalence

Jak už z grafu vidíme, bod ekvivalence se bude nacházet někde uvnitř modře zvýrazněné části Grafu 3. Následně se postupuje tak, že se vezmou jen body spadající do tohoto modrého kroužku a vynese se z nich nový graf (Graf 4). Nově vzniklý graf se proloží polynomem třetího stupně[1]. V tomto konkrétním případě (zaokrouhlením na celá čísla[2]) dostáváme tento polynom:

$$y = -282x^3 + 17329x^2 - 355333x + 2428593$$

Následně funkci poprvé zderivujeme:

$$y' = -282 \cdot 3 \cdot x^2 + 17329 \cdot 2 \cdot x - 355333 + 0$$

$$y' = -846x^2 + 34658x - 355333$$

Nyní vezmeme první derivaci a opět ji zderivujeme:

$$y'' = -846 \cdot 2 \cdot x + 34658 - 0$$

$$y'' = -1692x + 34658$$

Druhou derivaci položíme rovnou nule:

$$-1692x + 34658 = 0$$

A z takto vzniklé rovnice vypočítáme x:

[1] V praxi lze proložit i polynomem čtvrtého i pátého stupně (polynom pak stále přesněji a přesněji kopíruje vynesené body), druhou derivací však dostáváme kvadratickou či kubickou rovnici, které nemusí být jednoduché řešit a vypočtené kořeny mohou být všechny kladné a reálné, tedy nemusí být triviální rozhodnout, který odpovídá bodu ekvivalence.

[2] Tohle v řešení samozřejmě nedělejte! Zde je zaokrouhlení použito jen proto, aby se princip Samsonkovovy metody napoprvé nedemonstroval s příliš dlouhými čísly.

$$x = \frac{34658}{1692}$$

$$x = 20{,}483$$

Objem přidaného činidla (v tomto případě 0,1123M-NaOH) je v bodě ekvivalence 20,483 ml. Nyní s touto hodnotou budeme dále počítat tak, jako by to byl objem získaný titrací na indikátor (spotřeba na byretě).