

M U N I
P E D

ANALYTICKÁ CHEMIE

Mgr. Jana Horská, Ph.D.
Katedra fyziky, chemie a odborného vzdělávání
Pedagogická fakulta MU
Poříčí 7
603 00 Brno

2. část

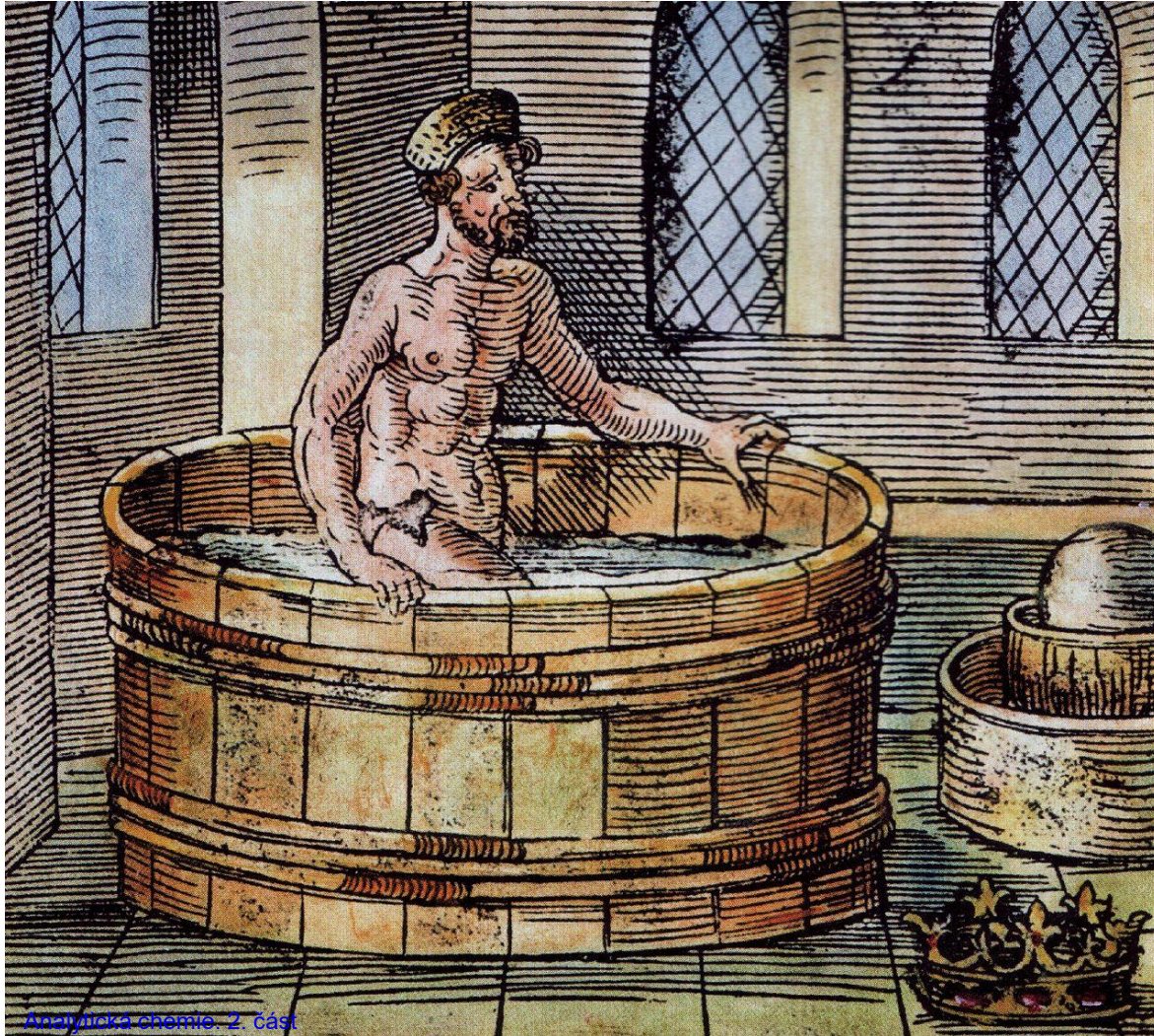
KVANTITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA

Vážková analýza - gravimetrie
Odměrná analýza - volumetrie

Gravimetrie



Jeden z nejstarších příkladů gravimetrického stanovení ...



- Legendární analýza zlaté koruny syrakuského krále Hierona II. (308–215 př. Kr.)
- Král si nechal vyrobit zlatou korunu, ale doslechl se, že zlatník část zlata nahradil stříbrem
- ↓
- Archimedes – stanovení obsahu zlata v koruně, aniž by ji však zničil
- ↓
- Heuréka!

Ilustrace ze 16. století zobrazující Archiméda v lázni; Hieronova koruna vpravo

Gravimetrie

- Kvantitativní (úplné) vyloučení stanovované složky z roztoku ve formě málo rozpustné sloučeniny: sraženiny
- Sraženina definovaného složení nebo převoditelná na sloučeninu chemicky definovaného složení (izolace, promytí, sušení a žíhání)
- Vylučovací forma x forma k vážení
- Vylučovací forma má stejné složení jako forma k vážení (např. AgCl, BaSO₄, komplexní sloučeniny kovových iontů s organickými činidly)
- Gravimetrické metody pracné, ale metody **absolutní**

Jednotlivé kroky gravimetrického stanovení

- Převedení vzorku do roztoku
- Srážení
- Izolace sraženiny z roztoku – filtrace
- Promývání sraženin
- Sušení a žíhání sraženin
- Vážení
- Výpočet

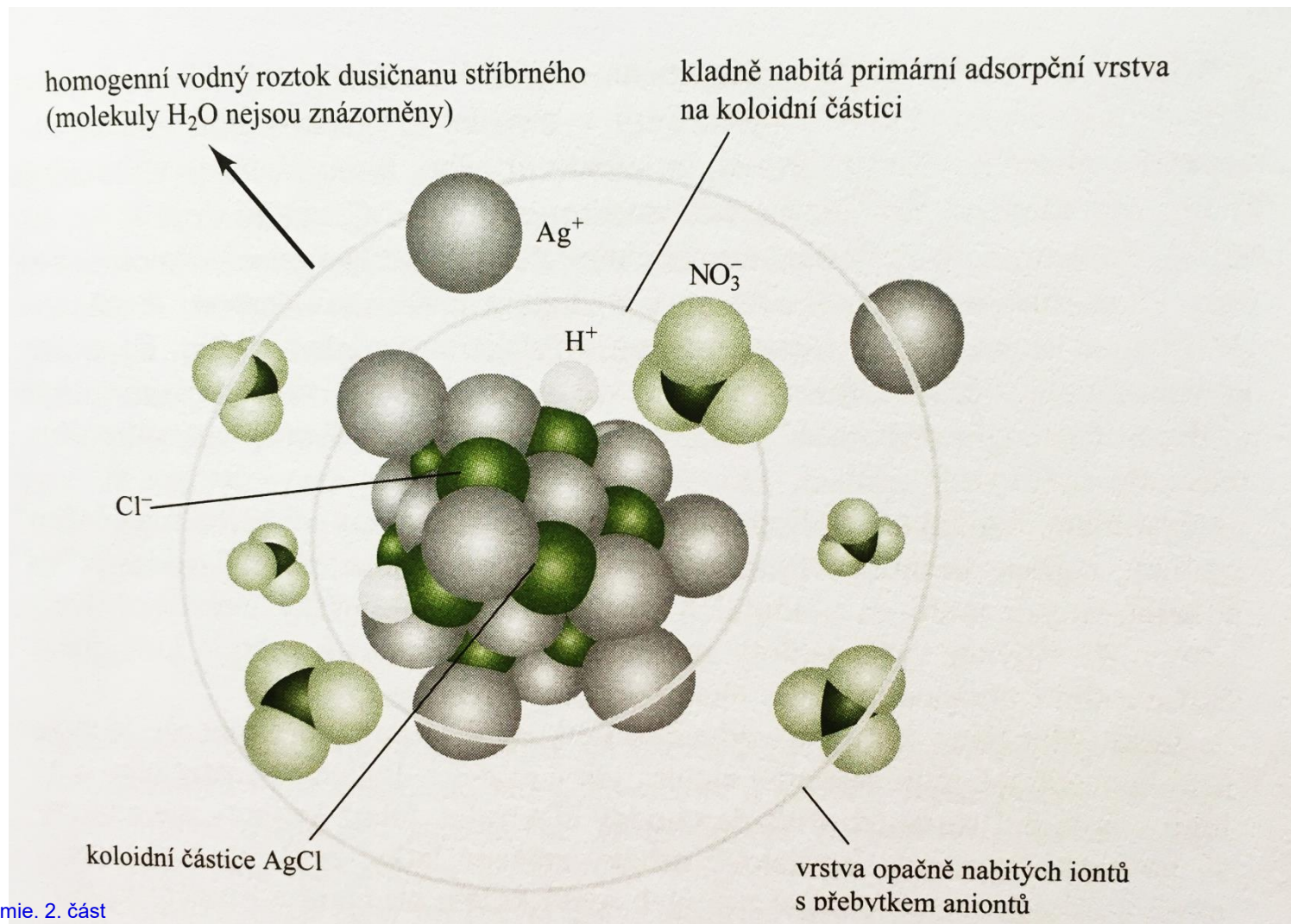
Srážení a zrání sraženiny

- Srážedlo:
- Roztok kyseliny
- Roztok alkalického hydroxidu nebo amoniaku
- Roztok soli (halogenid, síran, št'avelan, fosforečnan...)
- Roztok organického činidla (8-hydroxychinolin, 2,3-diacetyldioxim...)
- Plyn (H_2S) – *volatilization gravimetry*

- Sraženiny
- Koloidní (částice 0,001-0,1 μm) - nefiltrovatelné
- Amorfní (částice > 0,1 μm)
- Krystalické (částice > 10 μm) – vhodné formy

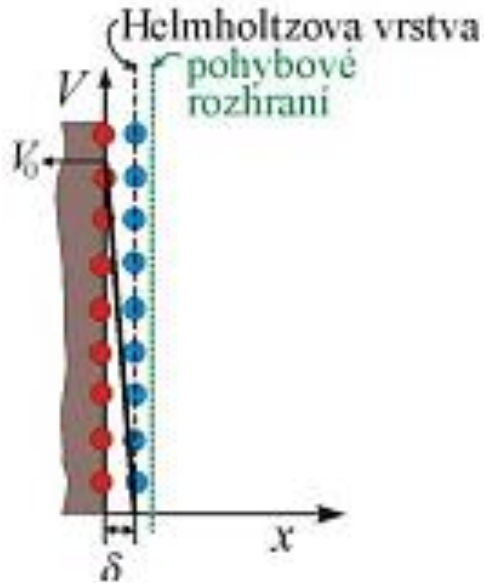


Koloidní částice

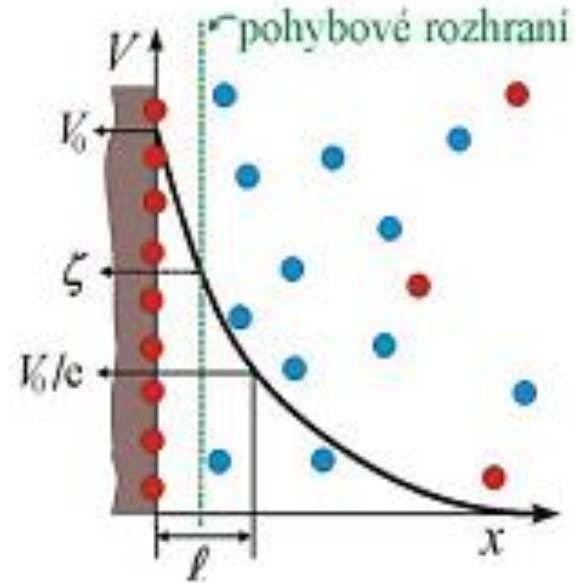


Znázornění
koloidní částice AgCl
suspendované
v roztoku obsahujícím
nadbytek AgNO_3

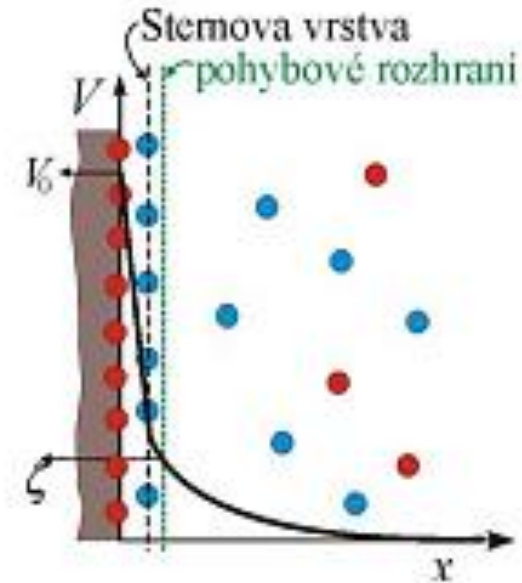
Elektrická dvojvrstva a modely elektrické dvojvrstvy



6a) Helmholtzův model



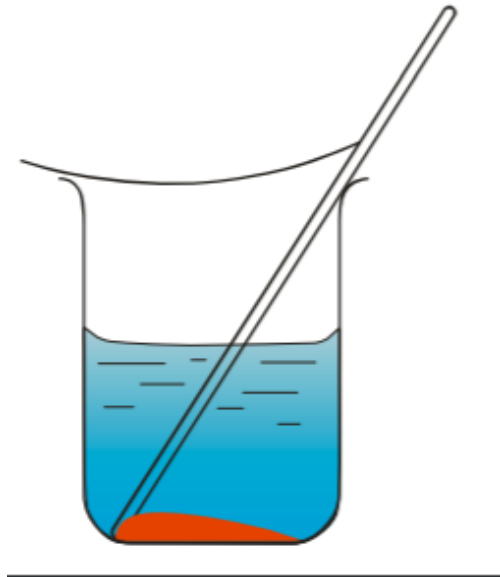
b) Gouy-Chapmanův model



c) Sternův model

Srážení a zrání sraženiny

- Velikost částic sraženiny závisí na:
- Rychlosti srážení (pomalé srážení → krystalické sraženiny)
- Rychlost srážení je úměrná relativnímu přesycení roztoku
- Přítomnosti dalších iontů (elektrolyty v reakční směsi podporují koagulaci částic do větších útvarů)

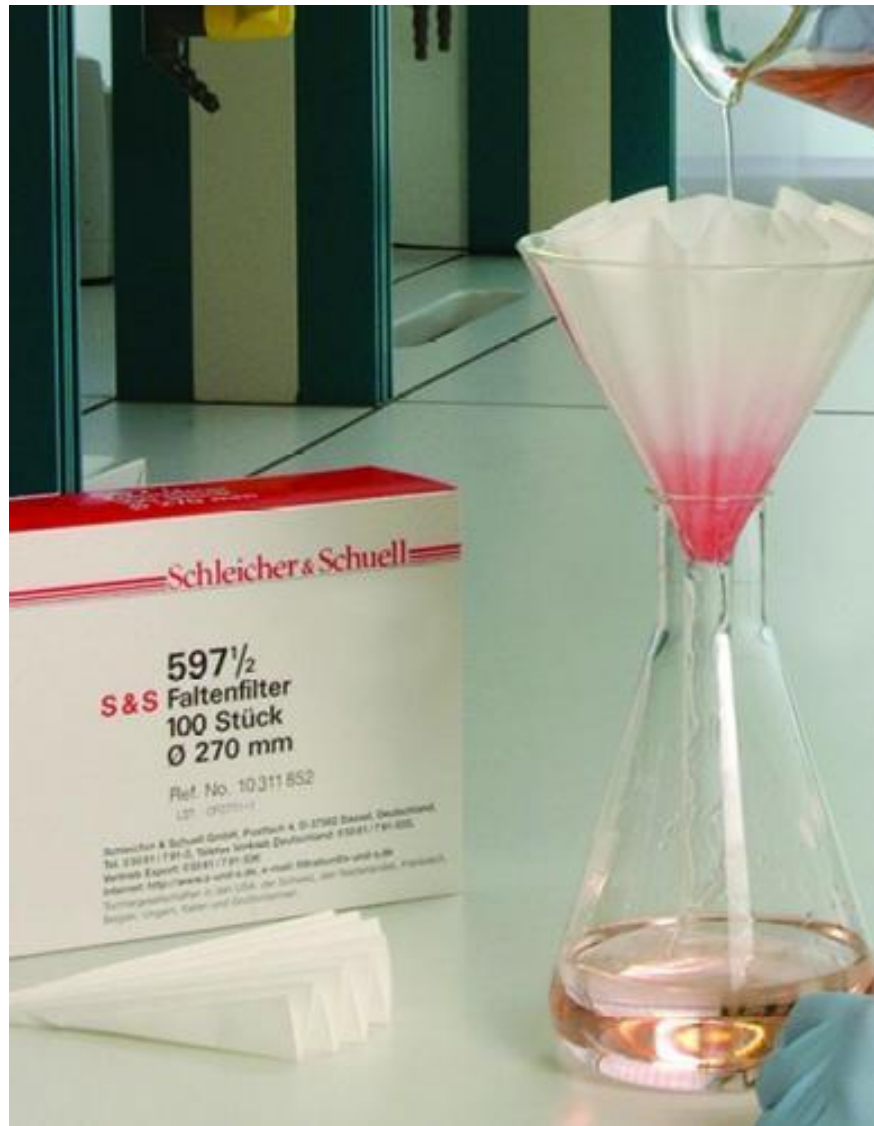


srážení mléka

Izolace, sušení a žíhání sraženin

- Filtrace sraženiny
- Filtrační materiál
- Speciální filtrační papíry – druhy pro kvantitativní analýzu jsou tzv. bezpopelné filtrační papíry (obsah popela v kotouči o průměru 9-12,5 cm je 0,05-0,13 mg)

| Schleicher & Schüll | | ekvivalentní filtry Filtrak-VEB-Specialfilterfabrik |
|---------------------|------------------------|--|
| 589-1 (černá páska) | póry 3,7 μm | 388 (červený přetisk) |
| 589-2 (bílá páska) | póry 3,4 μm | 389 (žlutý přetisk) |
| 589-3 (modrá páska) | póry 1,1 μm | 390 (modrý přetisk) |



Izolace, sušení a žíhání sraženin

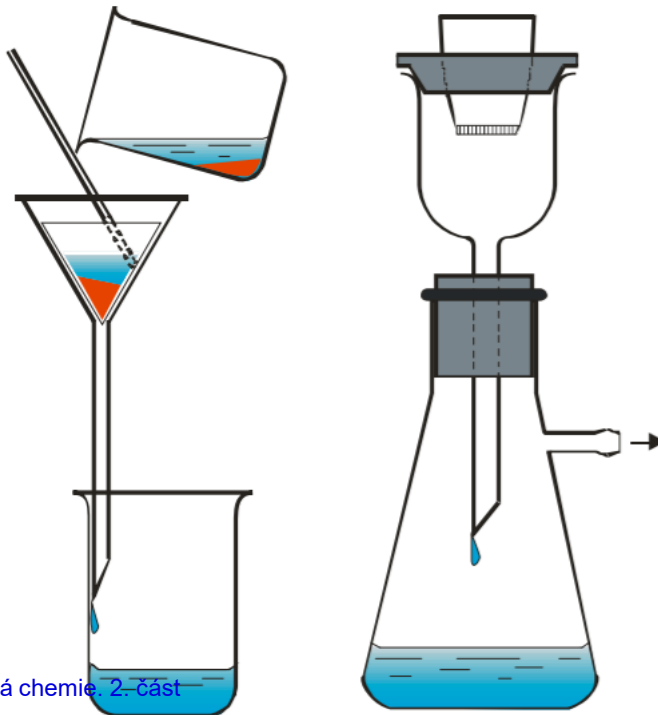
- Filtrace sraženiny
- Filtrační materiál
- Speciální keramické filtry
- Pórovité sklo: **skleněné filtrační kelímky (fity)**
- Typy G1-G5 nebo S1-S4 (vyšší číslo = menší póry),
- **Nejužívanější S3 (póry 16-40 μm), S4 (póry 10-16 μm)**
- Porcelánové filtrační kelímky
- Typy M1-M3/A1-A3

- Teflon (**kelímky s teflonovou pórovitou vrstvou** pro filtraci silně alkalických vzorků)
 - např. nasycený roztok NaOH)



Provedení filtrace

- Za normálního tlaku (nálevka + filtrační papír)
- Za sníženého tlaku (filtrační kelímek a tulipánek, odsávačka, vývěva)
- Za zvýšeného tlaku (membránové filtry)



Provedení filtrace

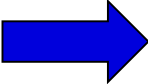
- Promývání sraženiny
- Cílem je odstranění složek matečného roztoku, který je zadržován sraženinou a odstranění nečistot
- Voda
- Roztok obsahující stejný ion jako promývaná sraženina – roztok $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ při promývání $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Roztok obsahující elektrolyt s cizími ionty (NH_4NO_3 při promývání sraženin hydroxidů)
- Směs vody a organického rozpouštědla nebo samotné rozpouštědlo (EtOH, aceton, diethylether)

Konverze vylučovací formy na formu k vážení

- Sušení sraženiny
- Běžná sušárna s regulovanou teplotou → chladnutí v exsikátoru → vážení
- Vakuová sušárna
- Stockův hliníkový blok pro sušení v inertní atmosféře
- Sušení a žíhání sraženiny
- Kelímek žíhaný v plamenu kahanu na trianglu
- Kelímek žíhaný v elektrické peci
- Teploty 400 – 1200 °C



Vážení sraženiny

- Tzv. **vyvážka** = hmotnost vážené sraženiny
- Prázdný kelímek vysušíme nebo vyžiháme do konstantní hmotnosti
- Sraženinu zfiltrujeme do vysušeného kelímku
- Kelímek se sraženinou vysušíme nebo vyžiháme do konstantní hmotnosti
- **Sušení/žihání do konstantní hmotnosti**  **výsledek = hmotnostní procenta**
- **Gravimetrický faktor (= vážkový přepočítávací faktor)** – hodnoty často tabelovány

Gravimetrie - příklady

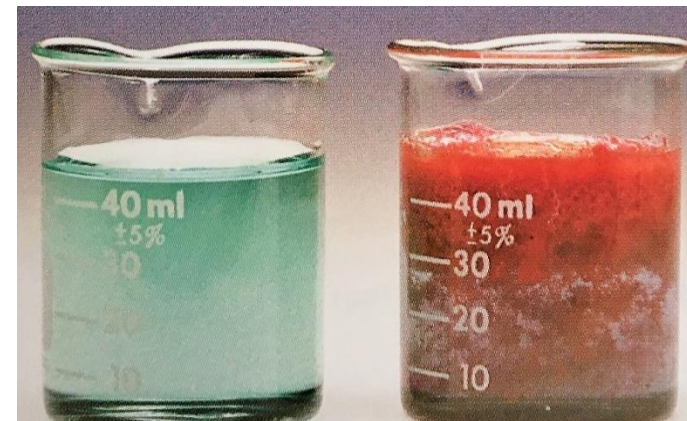
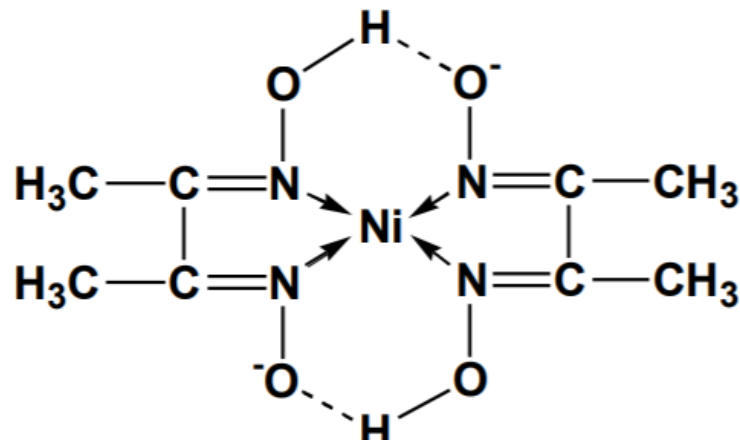
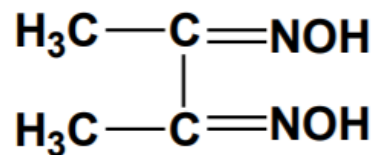
– Stanovení srážením:

– Fe_2O_3

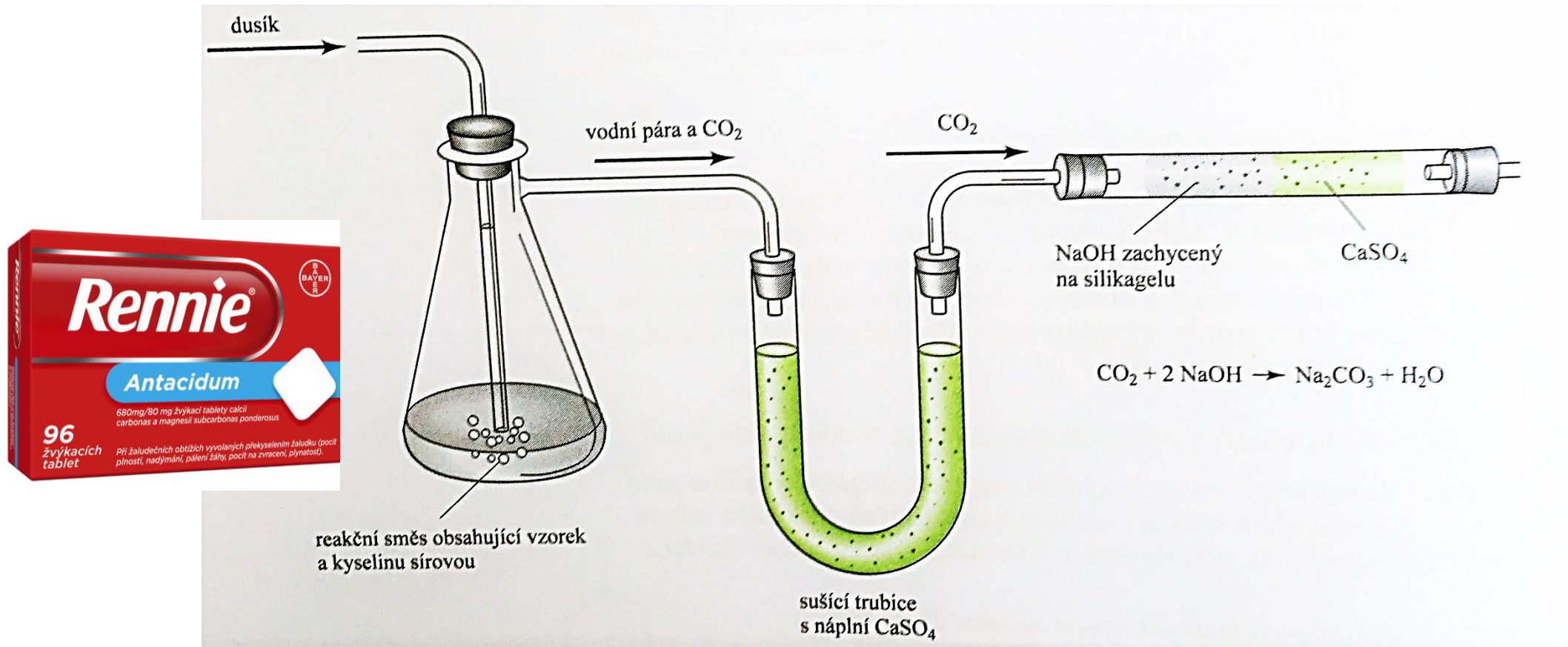
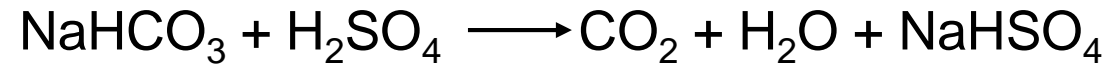
– AgCl

– BaSO_4

– Červenorůžový bis(diacetyldioximo)nikelnatý komplex vylučovací forma a forma k vážení pro stanovení niklu (2,3-butandiondioxim), sušení při 110 až 120 °C (asi 1 hod)



Vázková stanovení založena na využití těkavých látek



Gravimetrie - chyby

- Chyby vážení
- Dokonalost vysrážení příp. rozpustnost sraženiny
- Procesy znečišťování sraženiny
- Odchytky od stechiometrie u vážitelných forem

Gravimetrie - význam

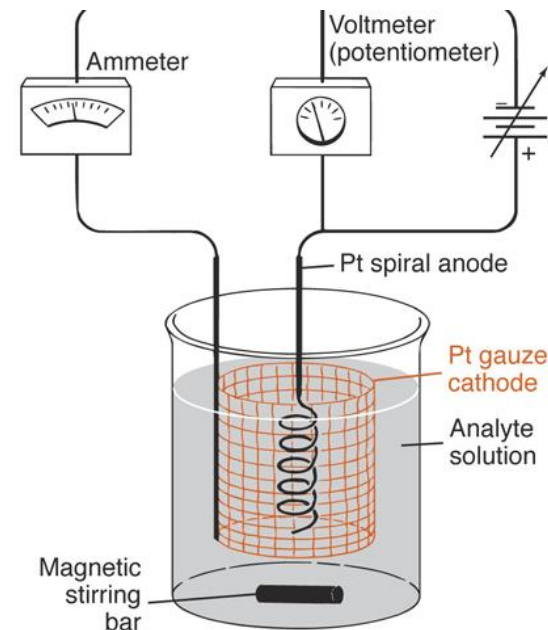
- Kontrolní a srovnávací analýzy
- Vhodná při validaci (ověřování správnosti) nových analytických metod
- Analýza standardů

- Elektrogravimetrie = stanovovaný ion se váží obvykle jako prvek elektrolyticky vyloučený na předem zvážené platinové elektrodě

Faradayovy zákony

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t$$

$$m = \frac{M_m}{F \cdot \nu} \cdot Q = \frac{M_m}{F \cdot \nu} \cdot I \cdot t$$



Odměrná analýza (volumetrie)

- Lat. *volumen* = *objem*
- Stanovení látek založené na měření objemu roztoku **titračního činidla** právě potřebného k úplné reakci **stanovované složky** v analyzovaném roztoku, tj. k dosažení bodu ekvivalence (BE)
- Známe – li přesnou koncentrace odměrného roztoku (= titr) – výpočet množství nebo koncentrace stanovované složky

- Jednoznačný průběh
- Kvantitativní průběh
- Rychlý průběh
- Dobře indikovatelná změna vlastnosti systému v oblasti BE

- Coulometrické titrace

Základní pojmy

- Odměrný roztok (angl. *standard solution*) = roztok titračního činidla o přesné známé látkové koncentraci (titr)
- Titrace = postup, při němž se kontrolovaně přidává odměrný roztok k roztoku vzorku
- Primární standard – chemická látka sloužící jako referenční materiál při odměrných stanoveních i při jiných typech kvantitativní analýzy
- (známé stechiometrické složení, snadno dostupná ve vysoké čistotě, stabilní během skladování, dobrá rozpustnost, odpovídající chování během titrace)

Druhy titrací

- Dle provedení

- Přímá titrace – reaguje spolu přímo stanovovaná látka a titrační činidlo

- Zpětná titrace (*back-titration*) – ke stanovované látce se přidá nadbytek odměrného roztoku známé koncentrace a po proběhlé reakci se ztitruje (**retitruje**) jeho nespotřebované množství

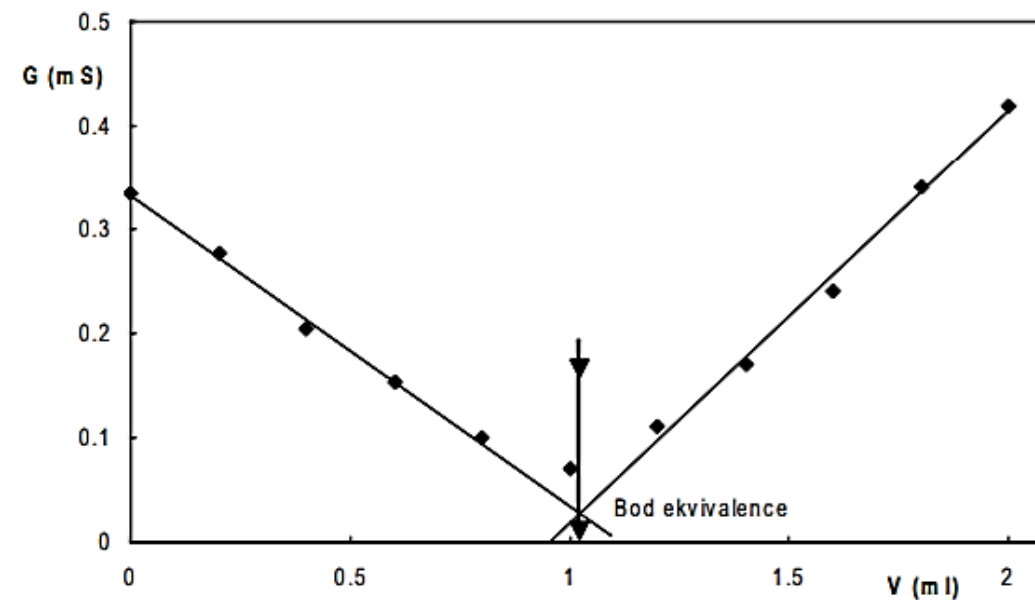
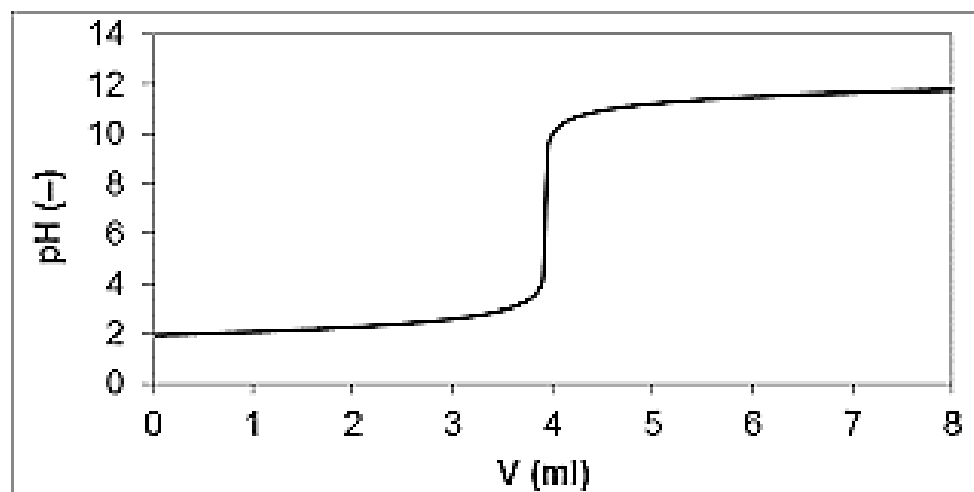
- Nepřímá titrace – titruje se reakční produkt stanovované látky s pomocným činidlem přidaným v nadbytku (odhadem)

Základní pojmy

- Bod ekvivalence (*equivalence point*) = stav, kdy právě **všechn analyt** zreaguje s titračním činidlem a žádné titrační činidlo nebylo přidáno navíc
- Bod konce titrace (*end point*) – spotřeba odměrného roztoku odpovídající tomuto bodu slouží jako základ pro výpočet obsahu analytu ve vzorku, určujeme v praxi
- Titrační chyba = rozdíl spotřeb odměrného roztoku odpovídajících BE a konce bodu titrace
- Indikátor = chemická látka, která v okolí BE způsobí vizuálně pozorovatelnou změnu roztoku
- Titrační křivka – matematické či grafické vyjádření funkční závislosti veličiny sledované během titrace na objemu přidaného roztoku

Titrační křivky

– Typy titračních křivek:



Chyby v odměrné analýze

- Chyba určení BE
- Indikátorová chyba
- Kapková chyba při použití klasických byret
- Chyba volumetrického nádobí

MUNI PED

Acidobazické titrace

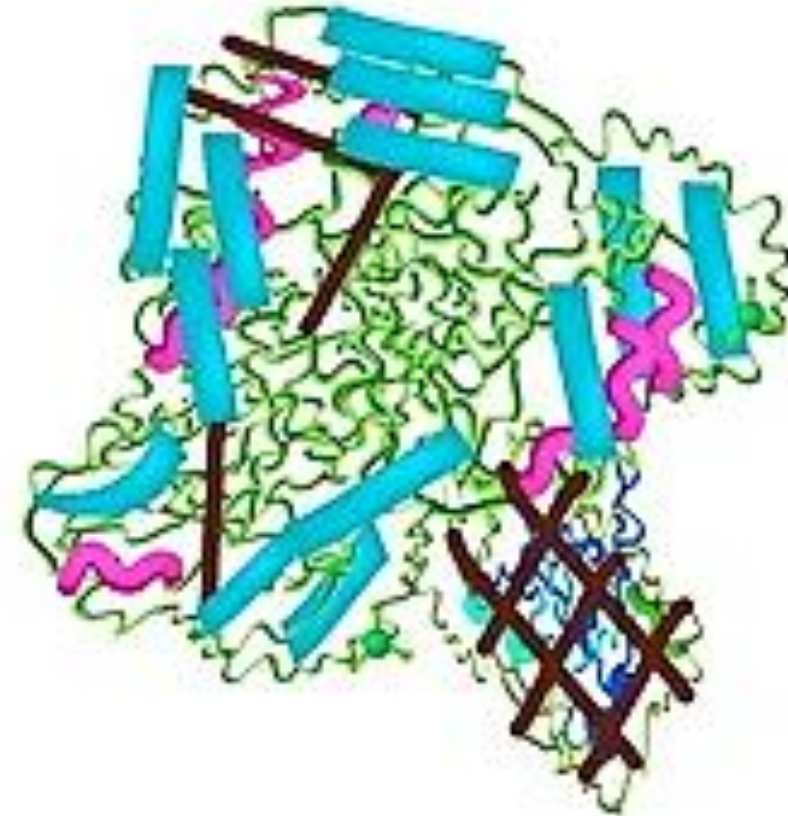


Acidobazické (neutralizační) titrace

- Stanovení kyselin nebo zásad
- Klinická chemie (diagnostika: pankreatitida)



LIPASE



Acidobazické (neutralizační) titrace

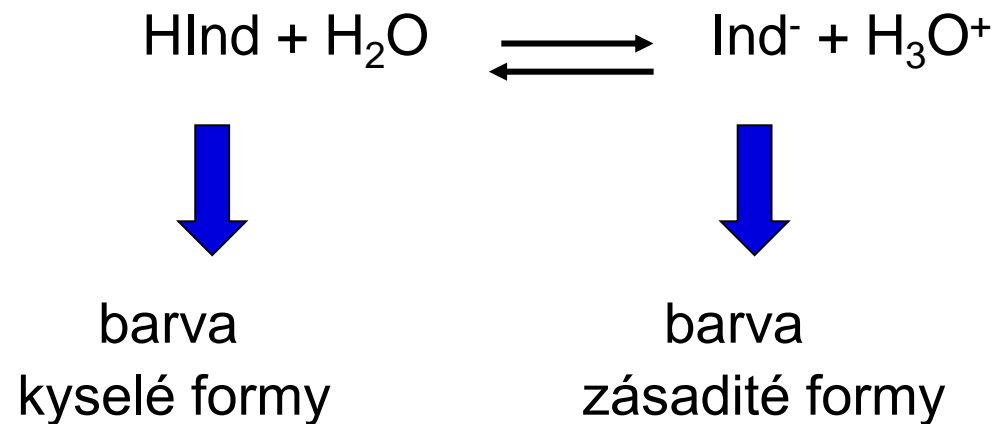
- 1) Titrace silné kyseliny/silné zásady odměrným roztokem silné zásady/silné kyseliny
- 2) Titrace slabé kyseliny odměrným roztokem silné zásady
- 3) Titrace slabé zásady odměrným roztokem silné kyseliny

- Acidimetrie – titrace odměrnými roztoky silných kyselin (HCl , HClO_4)
- Alkalimetrie – titrace odměrnými roztoky silných zásad (NaOH , KOH)

- Určení průběhu titrační křivky vychází z látkové bilance, podmínky elektroneutality, rovnovážných konstant protolytického děje

Acidobazické indikátory

– Slabé organické kyseliny nebo zásady



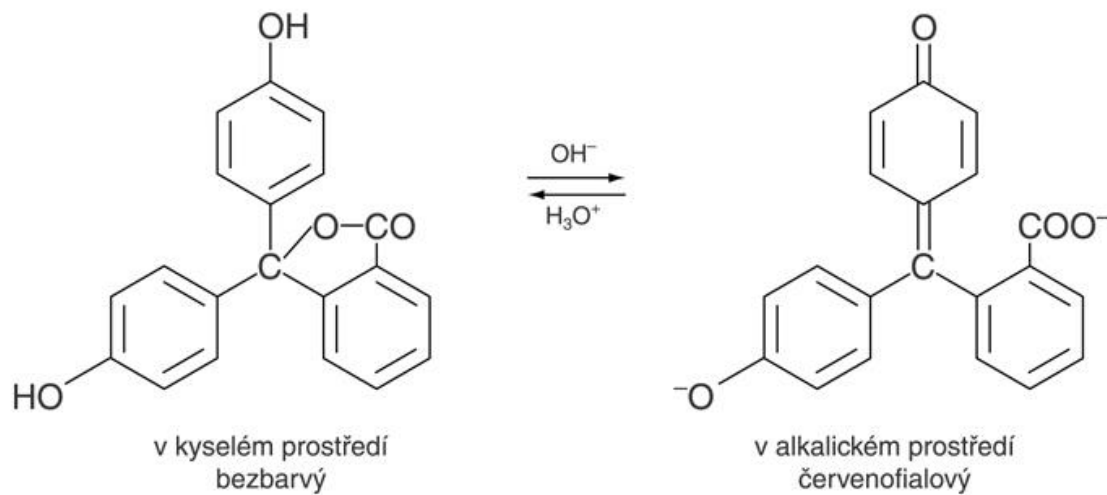
$$K_a = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

konformační změny struktury \longrightarrow viditelná změna barvy

Acidobazické indikátory

– Fenolftalein



$$K_a = 10^{-8,9}$$



Nečastější používané acidobazické indikátory

| <u>Indikátor</u> | <u>Funkční oblast pH</u> | <u>Zbarvení</u> | |
|----------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| | | <u>kyselé formy</u> | <u>zásadité formy</u> |
| – thymolová modř | 1,2 až 2,8 | červené | žluté |
| – methyloranž | 3,1 až 4,5 | červené | žluté |
| – methylčerveň | 4,4 až 6,3 | červené | žluté |
| – bromthymolová modř | 6,0 až 7,6 | žluté | modré |
| – fenolftalein | 8,2 až 10,0 | bezbarvé | červenofialové |
| – thymolftalein | 9,3 až 10,5 | bezbarvé | modré |



Titrace silných kyselin a silných zásad

- 1) Disociace kyseliny (úplná reakce s vodou)
- 2) Autoprotolýza samotné vody ($1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_r(\text{HCl})$$

$$[\text{OH}^-] \approx c_r(\text{NaOH})$$

- Vícesytná kyselina – každý disociační stupeň produkuje hydroxoniové ionty

Titrace silné kyseliny silnou zásadou

– Před zahájením titrace – pH roztoku pouze dáno koncentrací hydroxoniových iontů

$$[H^+] = c(HB)$$

– Oblast před ekvivalencí – výpočet pH založený na snižování látkového množství silné kyseliny

$$[H^+] = c'(HB) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}$$

c_0 – konc. kyseliny, c – konc. hydroxidu

– Bod ekvivalence – kvantitativní reakce mezi titrovanou kyselinou a odměrným roztokem silné zásady \longrightarrow v roztoku přítomna pouze sůl silné kyseliny a silné zásady – pH = 7

Titrace silné kyseliny silnou zásadou

- Oblast po ekvivalenci – v titrovaném roztoku nadbytek přidávaného odměrného roztoku silné zásady (sůl + nadbytek zásady)

$$c(OH^-) = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V} \quad [H^+] = \frac{K_v}{c(OH^-)}$$

Titrace silné kyseliny silnou zásadou

Převod koncentrace hydroxidových iontů na pH

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

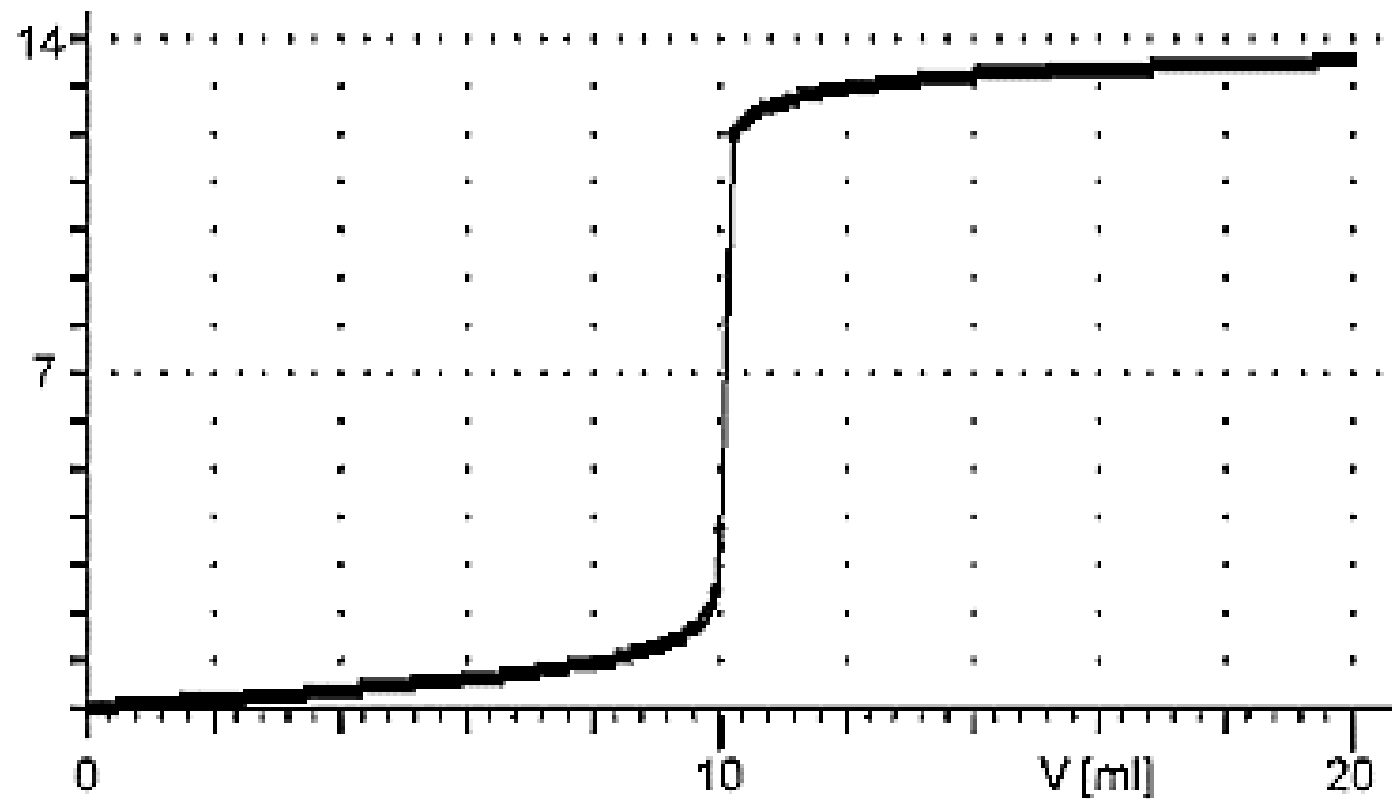
$$-\log K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

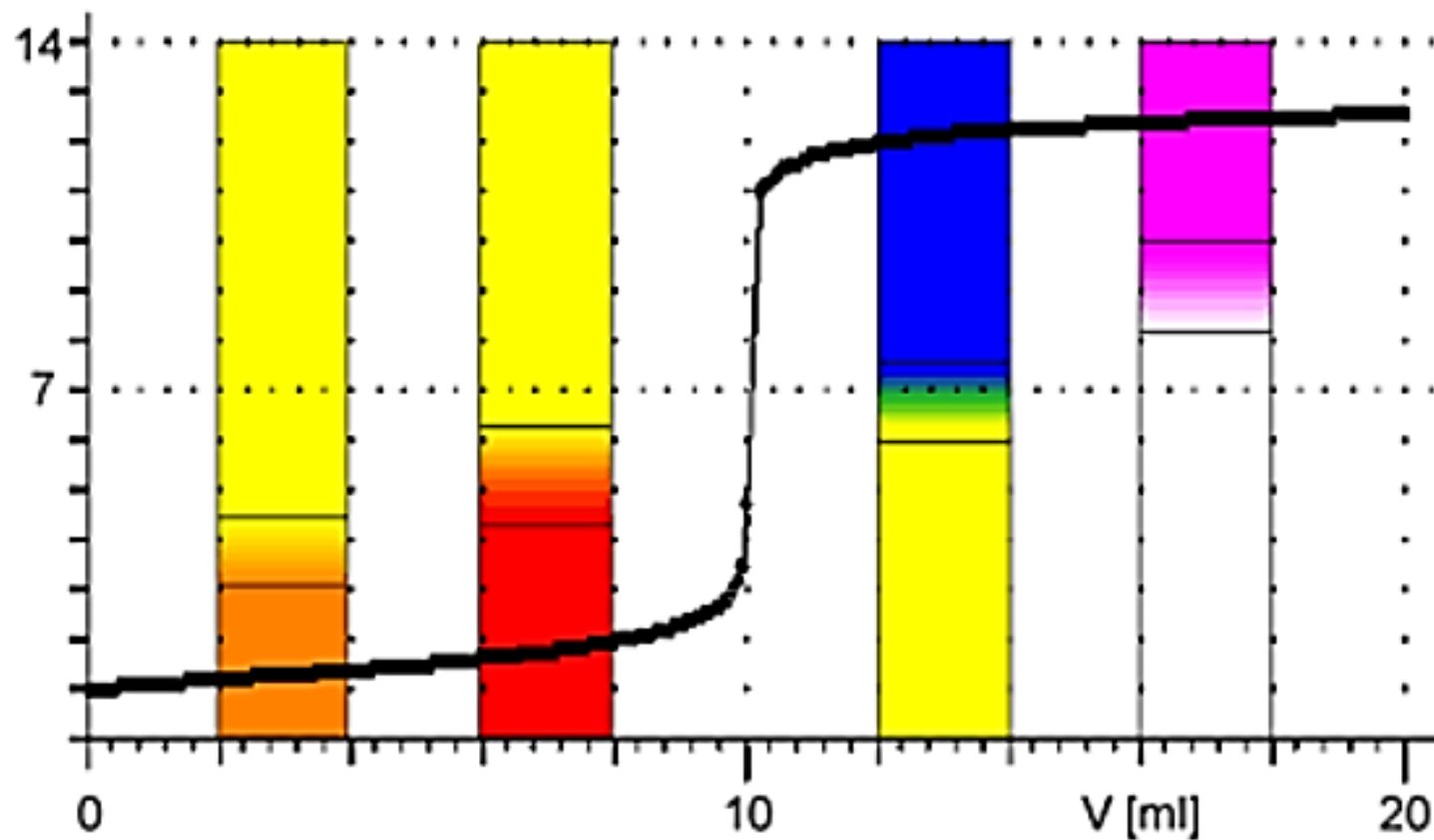
$$\text{při } t = 25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{p}K_w = 14$$

$$14,00 = \text{pH} + \text{pOH}$$

Titrace silné kyseliny silnou zásadou



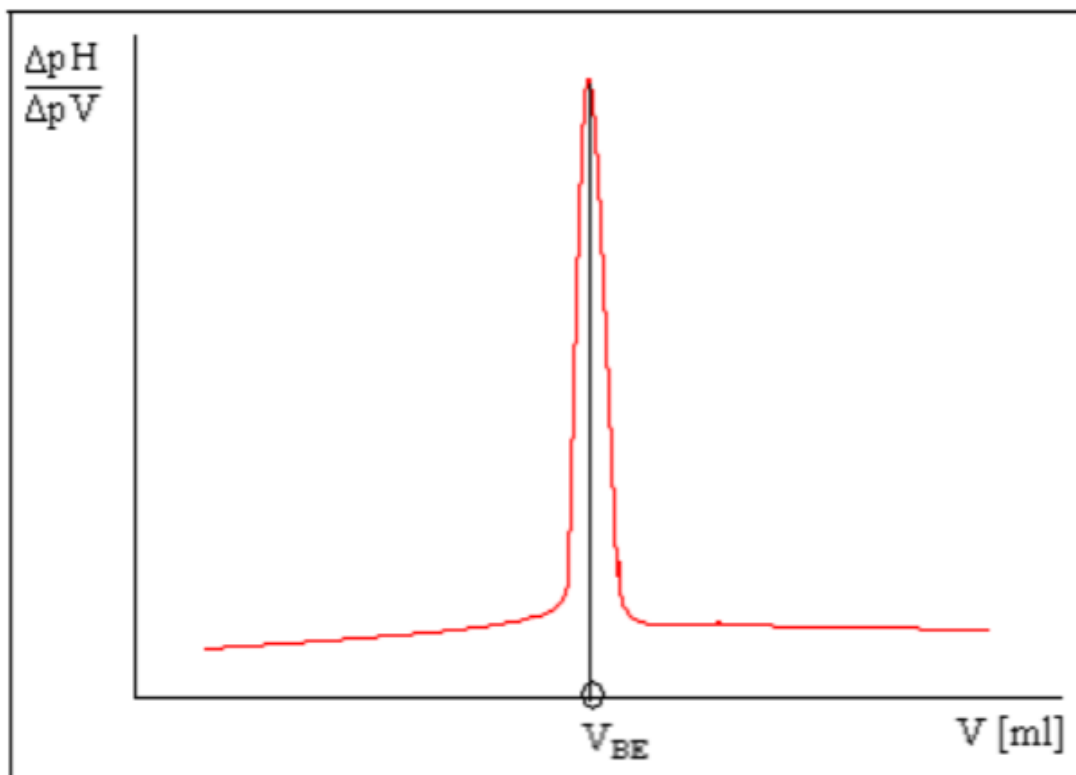
Titrace silné kyseliny silnou zásadou



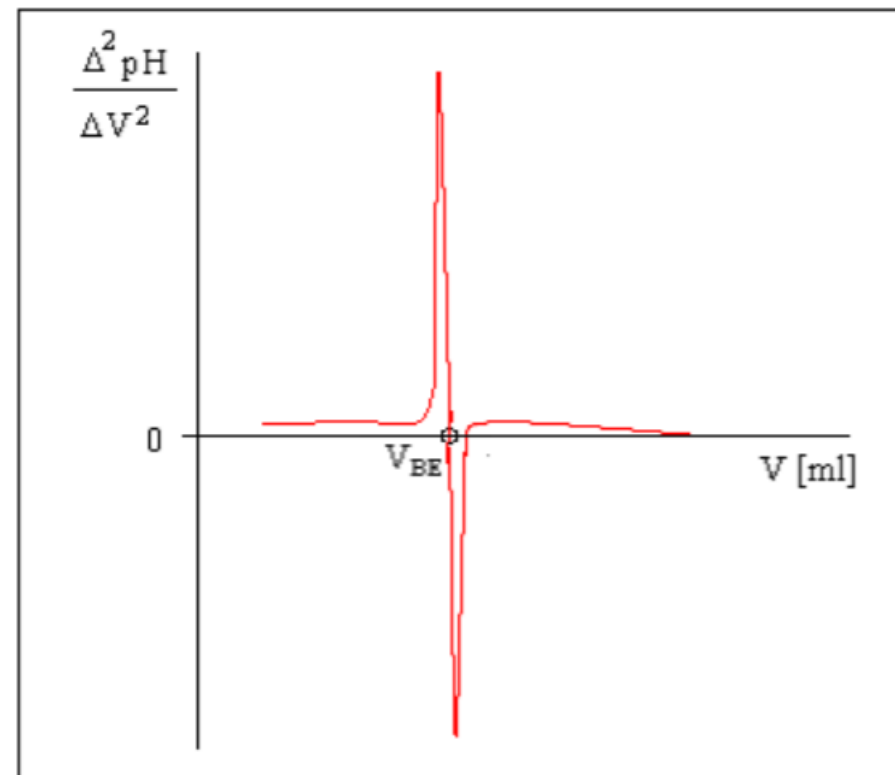
Inflexní bod

Derivační křivky – titrace silné kyseliny silnou zásadou

První derivace

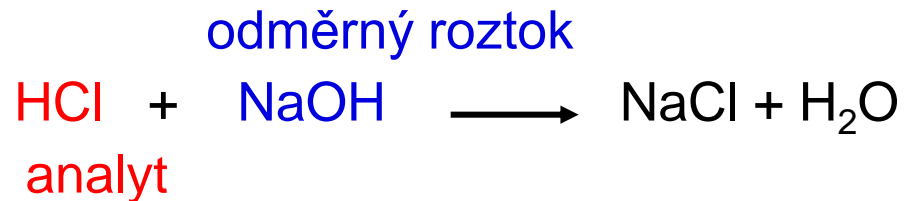


Druhá derivace



Titrace silné kyseliny silnou zásadou

- Vypočítejte průběh titrační křivky titrace 50,00 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,0500 mol dm⁻³ odměrným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 0,1000 mol dm⁻³. Předpokládejte, že titrace probíhá při teplotě 25 °C.



$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{c(\text{NaOH})} = \frac{0,0500 \text{ mol/l} \cdot 0,05000 \text{ l}}{0,1000 \text{ mol/l}}$$

$$V(\text{NaOH}) = \underline{25,00 \text{ ml}} \quad \text{spotřeba odměrného roztoku NaOH na ekvivalenci}$$

– a) před zahájením titrace

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0500 = 1,30$$

– b) oblast před ekvivalencí, např. přidavek 10 ml odměrného roztoku NaOH

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_0(\text{HCl}) \cdot V_0(\text{HCl}) - c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_0(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,0500 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^3 - 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,01000 \text{ dm}^3}{0,05000 \text{ dm}^3 + 0,01000 \text{ dm}^3}$$

$$c(\text{HCl}) = \underline{\underline{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^{-3}}}$$

Platí, že:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HCl})$$

$$\text{pH} = -\log (2,5 \cdot 10^{-2})$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{1,60}}$$

– c) bod ekvivalence

25 ml 0,1000 mol/l NaOH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(1,00 \cdot 10^{-7}) = \underline{\underline{7,00}}$$

– d) po bodu ekvivalence, např: přídavek 25,10 ml odměrného roztoku

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c_0(\text{HCl}) \cdot V_0(\text{HCl})}{V_0(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,02510 \text{ dm}^3 - 0,0500 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^3}{0,05000 \text{ dm}^3 + 0,02510 \text{ dm}^3}$$

$$c(\text{NaOH}) = \underline{\underline{1,33 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^{-3}}}$$

– d) po bodu ekvivalence, např: přidavek 25,10 ml odměrného roztoku

Platí, že:

$$[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH})$$

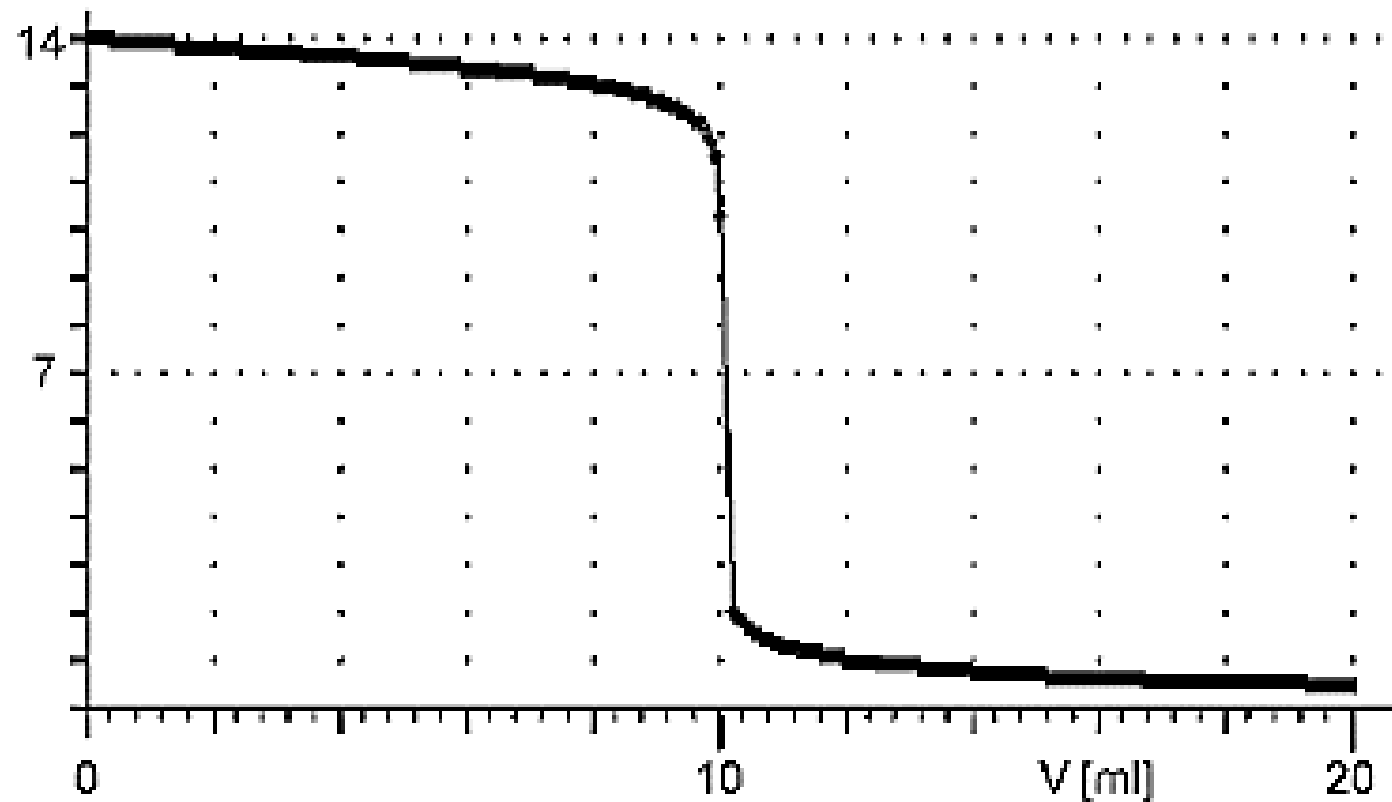
$$\text{pOH} = -\log(1,33 \cdot 10^{-4}) = 3,88$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = \underline{\underline{10,12}}$$

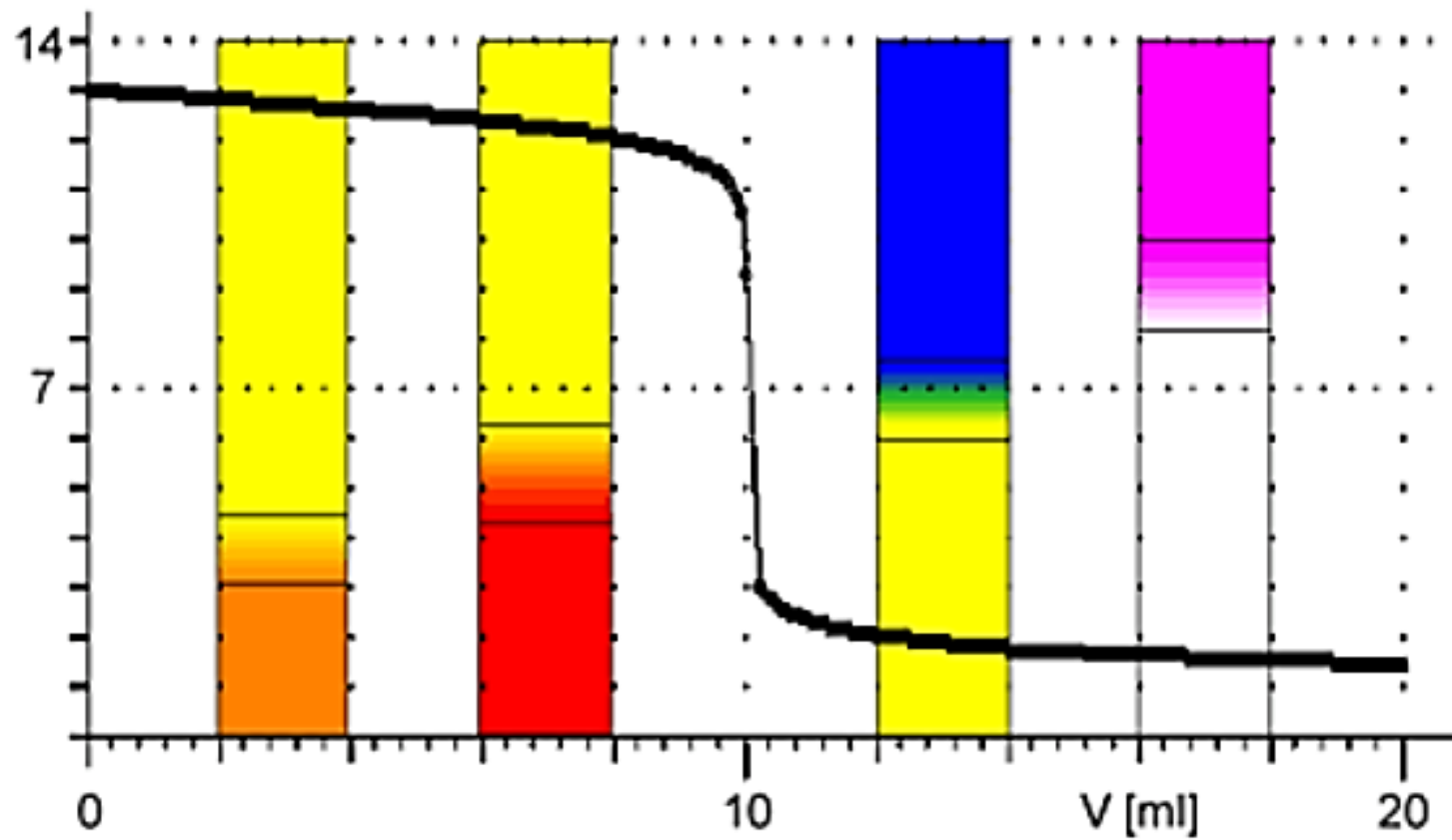
Titrace silné zásady silnou kyselinou

- Před zahájením titrace – pH roztoku dáno pouze koncentrací hydroxidových iontů
- Oblast před ekvivalencí – výpočet pH založený na snižování látkového množství silné zásady
- Bod ekvivalence – kvantitativní reakce mezi titrovanou kyselinou a odměrným roztokem silné zásady
- V roztoku přítomna pouze sůl silné kyseliny a silné zásady – pH = 7
- Oblast po ekvivalenci – v titrovaném roztoku nadbytek přidávaného odměrného roztoku silné kyseliny → nadbytek hydroxoniových iontů (sůl + nadbytek kyseliny)

Titrace silné zásady silnou kyselinou



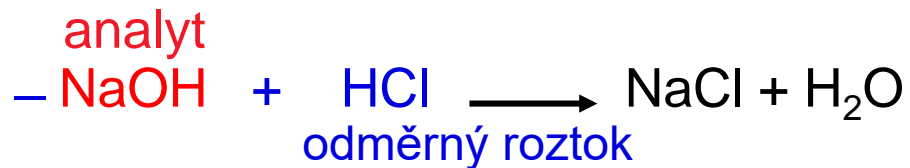
Titrace silné zásady silnou kyselinou



Titrace silné zásady silnou kyselinou

– Vypočítejte pH titrovaného roztoku při titraci 50,00 ml hydroxidu sodného o koncentraci 0,0500 mol dm⁻³ odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1000 mol dm⁻³ při teplotě 25 °C po přidavku následujících objemů odměrného roztoku:

- a) 24,50 ml
- b) 25,00 ml
- c) 25,50 ml



$$V(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{c(\text{HCl})} = \frac{0,0500 \text{ mol/l} \cdot 0,05000 \text{ l}}{0,1000 \text{ mol/l}}$$

$V(\text{HCl}) = \underline{25,00 \text{ ml}}$ spotřeba odměrného roztoku HCl na ekvivalenci

a) přidavek 24,50 ml odměrného roztoku

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V_0(\text{NaOH}) - c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_0(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,0500 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^3 - 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,02450 \text{ dm}^3}{0,05000 \text{ dm}^3 + 0,02450 \text{ dm}^3}$$

$$c(\text{NaOH}) = \underline{\underline{6,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

Protože platí $[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH})$

$$\text{pOH} = -\log(6,71 \cdot 10^{-4}) = 3,17$$

$$\text{pH} = 14 - 3,17 = \underline{\underline{10,83}}$$

b) přidavek 25,00 ml odměrného roztoku

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(1,00 \cdot 10^{-7}) = \underline{\underline{7,00}}$$

c) přídavek 25,50 ml odměrného roztoku

$$c(\text{HCl}) = \frac{c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c_0(\text{NaOH}) \cdot V_0(\text{NaOH})}{V_0(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,02550 \text{ dm}^3 - 0,0500 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^3}{0,05000 \text{ dm}^3 + 0,02550 \text{ dm}^3}$$

$$c(\text{NaOH}) = \underline{\underline{6,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

Protože platí $[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HCl})$

$$\text{pH} = -\log(6,62 \cdot 10^{-4}) = \underline{\underline{3,18}}$$

Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

– Před zahájením titrace

$$pH = \frac{1}{2} [pK_a - \log c(HB)]$$

– Oblast před ekvivalencí – **tlumivý roztok** (sůl sl. kys. + silné zásady)

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{c(B^-)}{c(HB)} \right]$$

$$c(HB) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}; c(B^-) = \frac{V \cdot c}{V_0 + V} \Rightarrow \frac{c(B^-)}{c(HB)} = \frac{V \cdot c}{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}$$

Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

– 50%-ní ztitrování

$$c(B^-) = c(HB) \Rightarrow pH = pK_a$$

– Bod ekvivalence – sůl slabé kyseliny a silné zásady

$$pT = pH = \frac{1}{2} [14 + pK_a + \log c(B^-)]$$
$$c(B^-) = \frac{V_0 \cdot c_0}{V_0 + V_{ekv}} = \frac{V_{ekv} \cdot c}{V_0 + V_{ekv}}$$

koncentrace soli

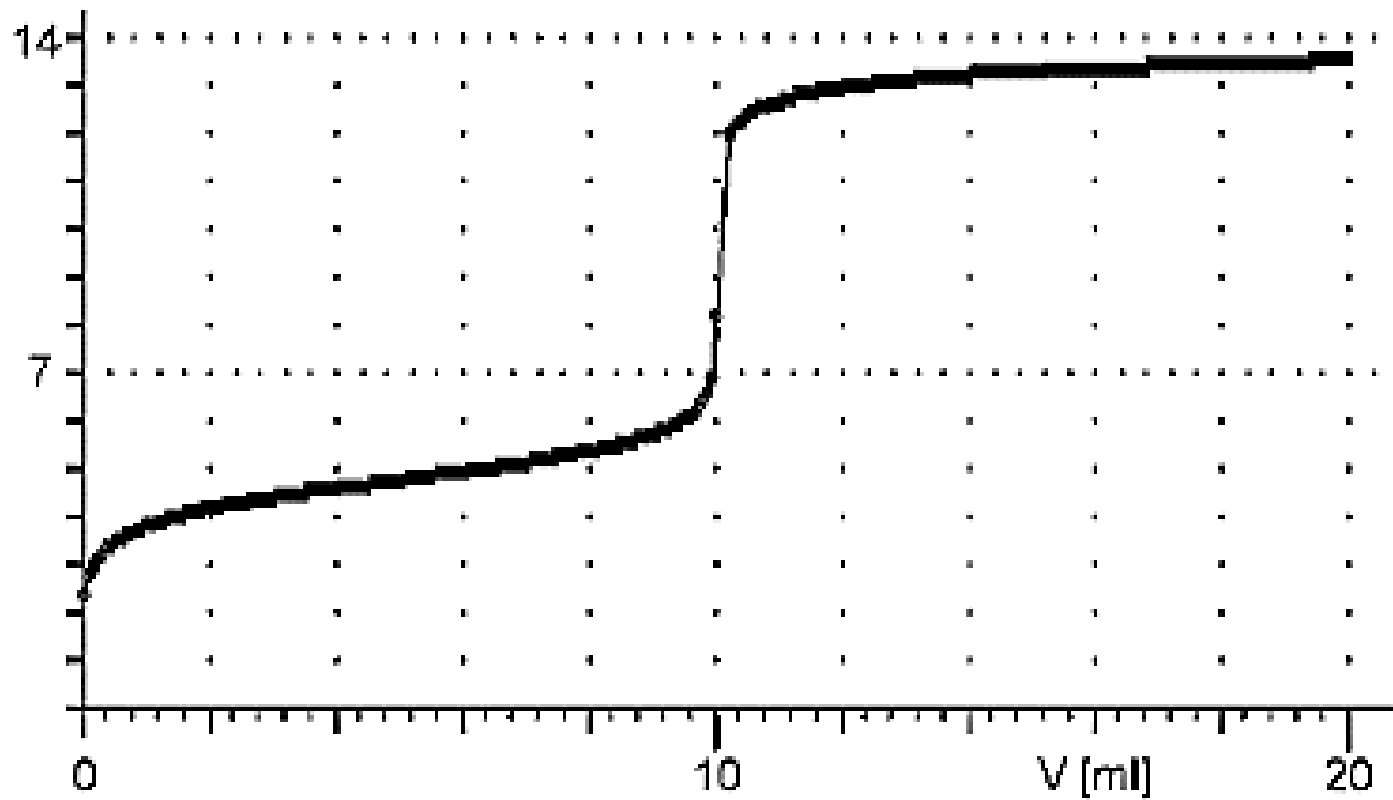
pT = inflexní bod

Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

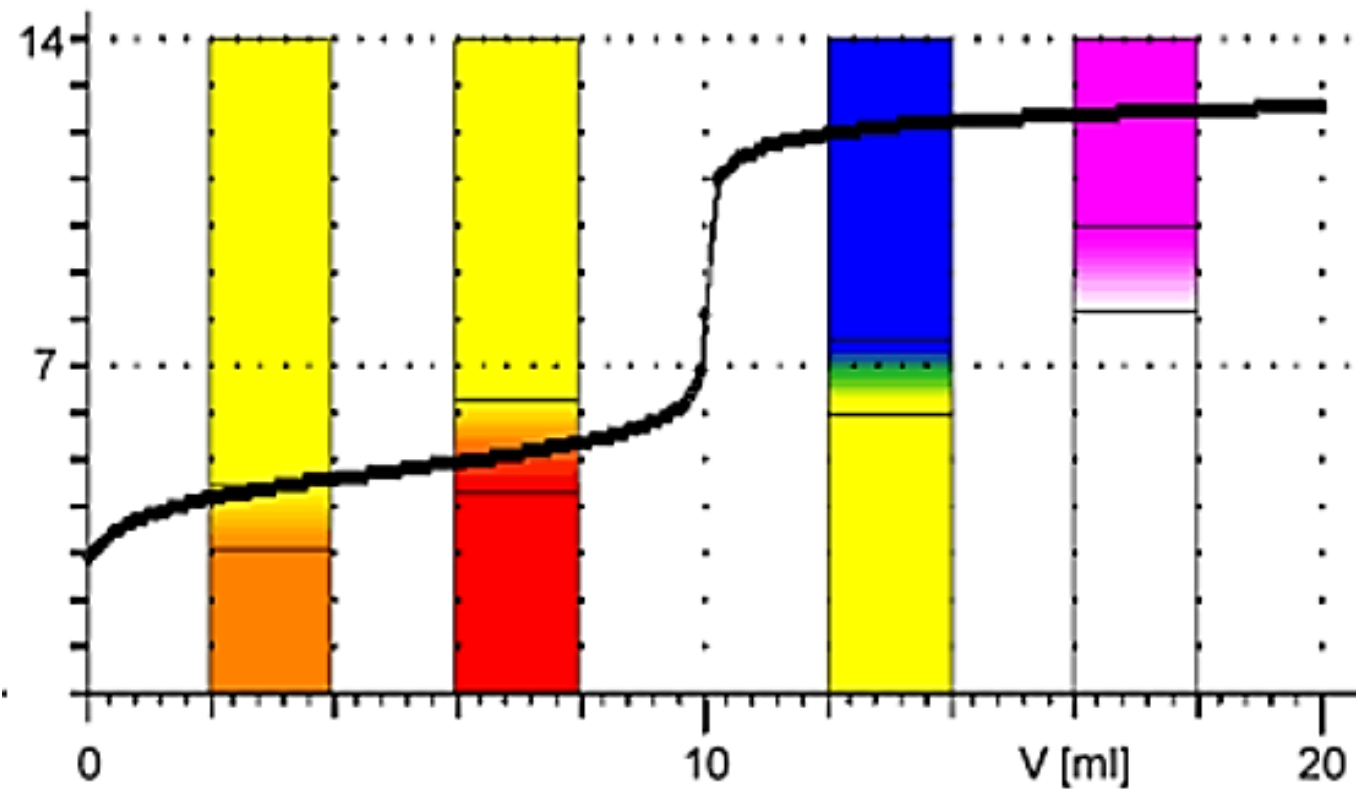
– Oblast po ekvivalenci – směs soli a slabé kyseliny a hydroxidu

$$pH = pK_v - p(OH) = 14 - \log \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0}$$

Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

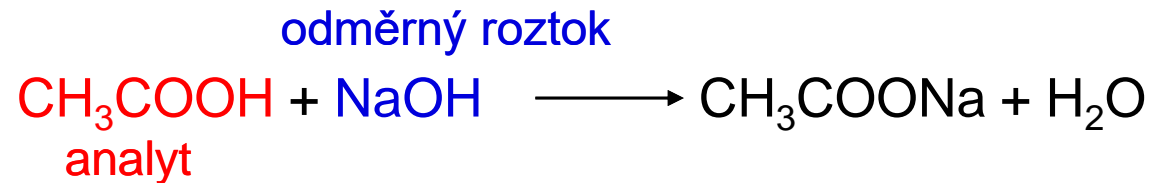


Titrace slabé kyseliny silnou zásadou



Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

- Vypočítejte průběh titrační křivky titrace 50,00 ml kyseliny octové ($pK_a = 4,76$) o koncentraci $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$. Předpokládejte, že titrace probíhá při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



– a) před zahájením titrace

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(1,32 \cdot 10^{-3}) = \underline{\underline{2,88}}$$

– b) oblast před ekvivalencí (např. přídavek 10 ml odměrného roztoku)

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_0(\text{CH}_3\text{COOH}) - c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_0(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_0(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,050 \text{ 00 dm}^3 - 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,010 \text{ 00 dm}^3}{0,050 \text{ 00 dm}^3 + 0,010 \text{ 00 dm}^3}$$

$$\underline{c = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,010 \text{ 00 dm}^3}{0,050 \text{ 00 dm}^3 + 0,010 \text{ 00 dm}^3}$$

$$\underline{c = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{6,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}{1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log (7,0 \cdot 10^{-5})$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{4,15}}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,050 \text{ 00 dm}^3 - 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,025 \text{ 00 dm}^3}{0,050 \text{ 00 dm}^3 + 0,025 \text{ 00 dm}^3}$$

$$\underline{c = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}$$

V oblasti před BE je výjimečný okamžik, kdy přídavek odměrného roztoku NaOH je právě poloviční, než je jeho spotřeba na ekvivalenci (zde tedy 25,00 ml odměrného roztoku).

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,025 \text{ 00 dm}^3}{0,050 \text{ 00 dm}^3 + 0,025 \text{ 00 dm}^3}$$

$$\underline{c = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}$$

Po přidavku právě poloviny potřebného množství odměrného roztoku NaOH na neutralizaci CH_3COOH bude $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rovna hodnotě disociační konstanty CH_3COOH .

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$$

$$\text{pH} = -\log K_a$$

$$\text{pH} = -\log (1,75 \cdot 10^{-5})$$

$$\text{pH} = \underline{4,76}$$

Po přidavku právě poloviny potřebného množství odměrného roztoku NaOH na neutralizaci CH_3COOH bude $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rovna hodnotě disociační konstanty CH_3COOH .

– c) bod ekvivalence

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^{-3}}{0,05000 \text{ dm}^{-3} + 0,05000 \text{ dm}^{-3}}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \underline{\underline{5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$5,00 \cdot 10^{-2} = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$K_b \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \frac{K_w}{K_a}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5,00 \cdot 10^{-2} \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \underline{\underline{5,34 \cdot 10^{-6}}}$$

$$\text{pOH} = -\log(5,34 \cdot 10^{-6}) = 5,27$$

$$\text{pH} = 14 - 5,27 = \underline{\underline{8,73}}$$

– d) oblast po ekvivalenci (např. přidavek 50,10 ml odměrného roztoku)

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_0(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_0(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05010 \text{ dm}^{-3} - 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^{-3}}{0,05000 \text{ dm}^{-3} + 0,05010 \text{ dm}^{-3}}$$

$$c(\text{NaOH}) = \underline{\underline{9,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

$$[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH})$$

$$\text{pOH} = -\log(9,99 \cdot 10^{-5}) = 4,00$$

$$\text{pH} = 14 - 4,00 = \underline{\underline{10,00}}$$

Titrace slabé zásady silnou kyselinou

– Před zahájením titrace

$$pH = 14 - \frac{1}{2} [pK_b - \log c(B)]$$

– Oblast před ekvivalencí – tlumivý roztok (sůl sl. zás. + silné kyseliny)

$$pH = 14 - pK_b + \log \frac{c(B)}{c(HB^+)}$$

$$c(B) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V + V_0}; c(HB^+) = \frac{V \cdot c}{V + V_0} \Rightarrow \frac{c(B)}{c(HB^+)} = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V \cdot c}$$

Titrace slabé zásady silnou kyselinou

– Bod ekvivalence – sůl slabé zásady a silné kyseliny

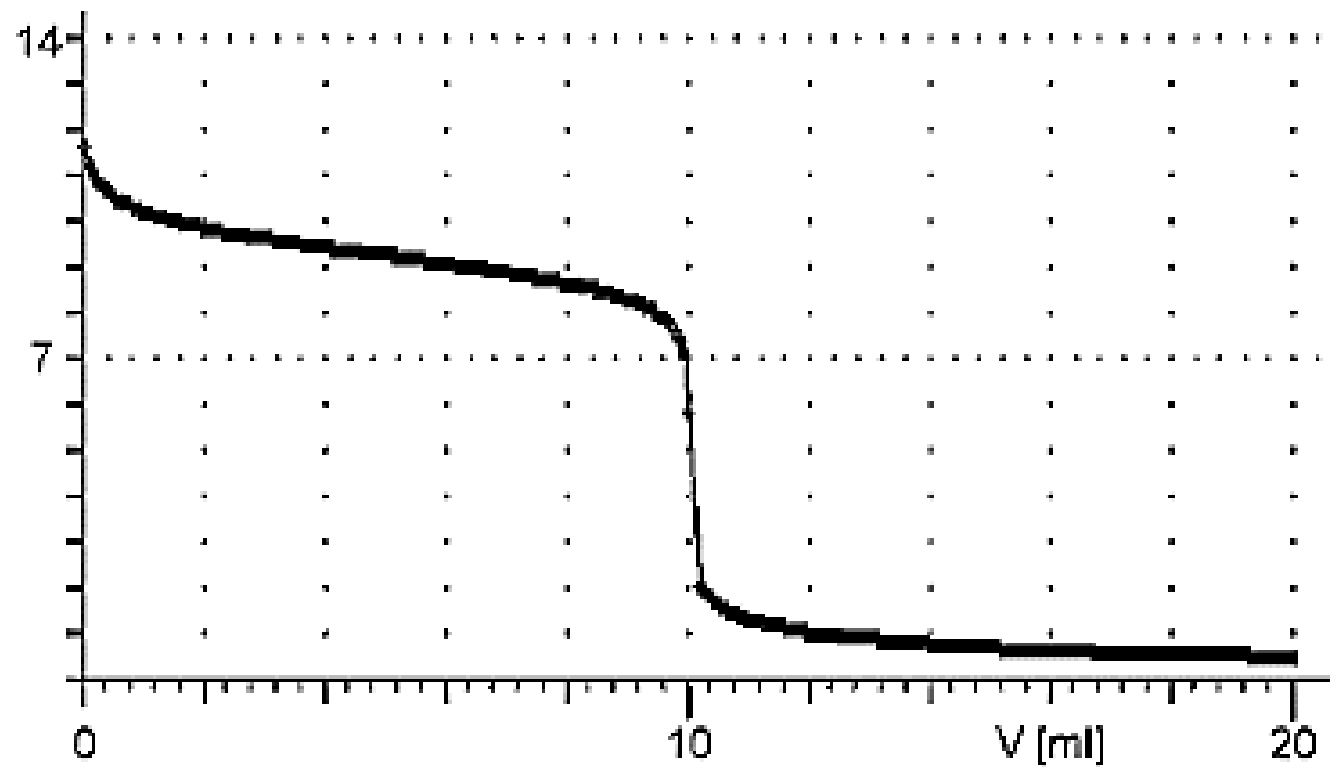
$$pT = pH = \frac{1}{2} [14 - pK_b - \log c(B)]$$

$$c(B) = \frac{V_0 \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0} = \frac{V_{ekv} \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0}$$

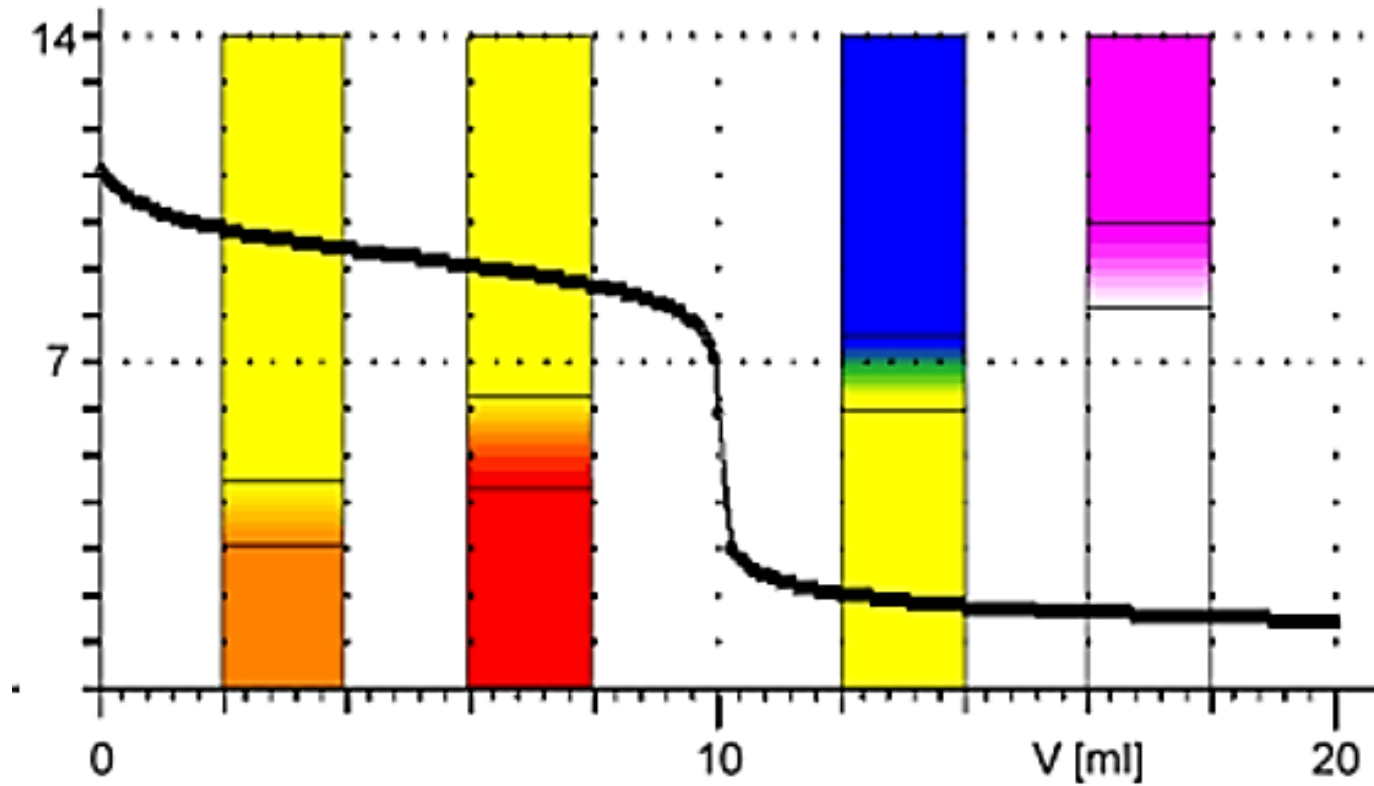
– Oblast po ekvivalenci – směs soli sl. zásady a sil. kyseliny

$$(NH_4Cl + HCl) pH = -\log \left(\frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0} \right)$$

Titrace slabé zásady silnou kyselinou



Titrace slabé zásady silnou kyselinou

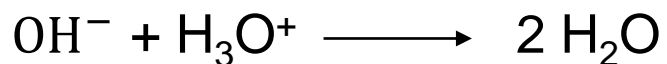
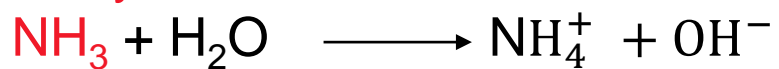


Titrace slabé zásady silnou kyselinou

– Vypočítejte pH titrovaného roztoku při titraci 50,00 ml roztoku amoniaku o koncentraci $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ po přidavku následujících objemů odměrného roztoku:

- a) 0,00 ml
- b) 10,00 ml
- c) 25,00 ml
- d) 26,00 ml

analyt



$$n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3)$$

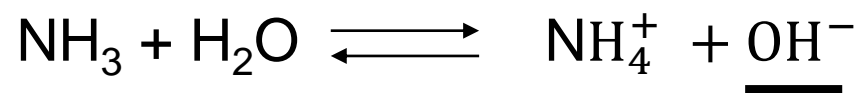
$$V(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3)}{c(\text{HCl})}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{0,0500 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^3}{0,1000 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$V(\text{HCl}) = 25,00 \text{ ml} \quad \text{spotřeba odměrného roztoku HCl na ekvivalenci}$$

a) přidavek 0,00 ml odměrného roztoku

$$K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c(\text{NH}_3) \cdot K_b}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0,0500 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}$$

$$[\text{OH}^-] = \underline{\mathbf{9,35 \cdot 10^{-4}}}$$

$$\text{pOH} = -\log(9,35 \cdot 10^{-4}) = 3,02$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = \underline{\mathbf{10,97}}$$

b) přidavek 10,00 ml odměrného roztoku

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0,0500 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^3 - 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,01000 \text{ dm}^3}{0,05000 \text{ dm}^3 + 0,01000 \text{ dm}^3}$$

$$c(\text{NH}_3) = \underline{\underline{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,01000 \text{ dm}^3}{0,05000 \text{ dm}^3 + 0,01000 \text{ dm}^3}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \underline{\underline{1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_b} \frac{c(\text{NH}_4\text{Cl})}{c(\text{NH}_3)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \underline{\underline{3,82 \cdot 10^{-10}}}$$

$$\text{pH} = -\log(3,82 \cdot 10^{-10})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{9,42}}$$

c) přídavek 25,00 ml odměrného roztoku (dosaženo BE)

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,025 \text{ 00 dm}^3}{0,050 \text{ 00 dm}^3 + 0,025 \text{ 00 dm}^3}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \underline{\underline{3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} c(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \cdot 3,33 \cdot 10^{-2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \underline{\underline{4,36 \cdot 10^{-6}}}$$

$$\text{pH} = -\log (4,36 \cdot 10^{-6})$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{5,36}}$$

d) přidavek 26,00 ml odměrného roztoku

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,026 \text{ 00 dm}^3 - 0,0500 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,050 \text{ 00 dm}^3}{0,050 \text{ 00 dm}^3 + 0,026 \text{ 00 dm}^3}$$

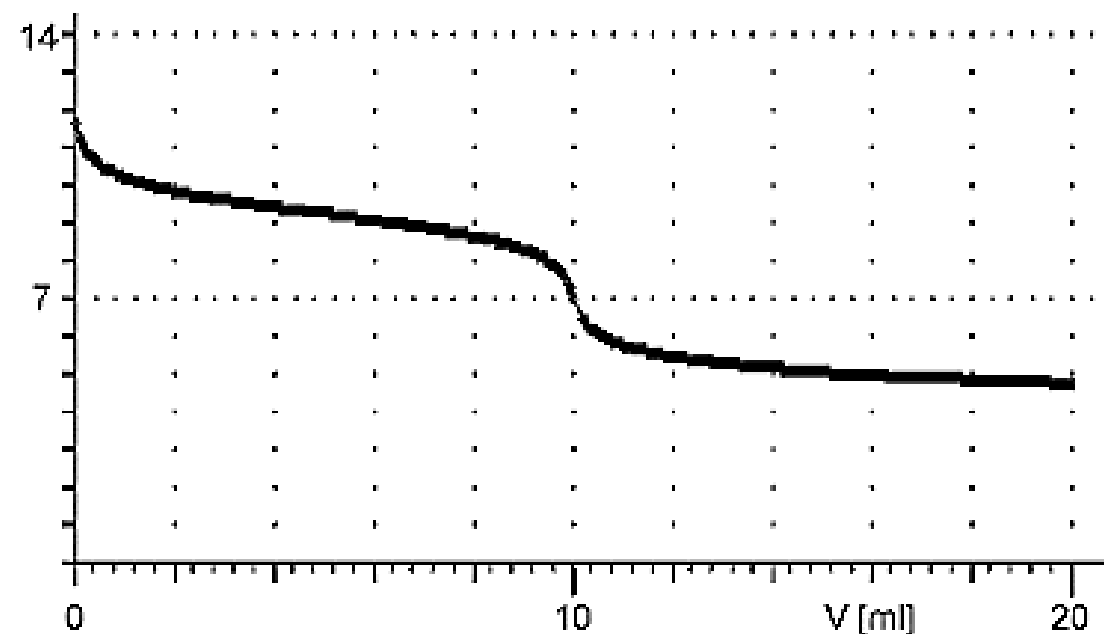
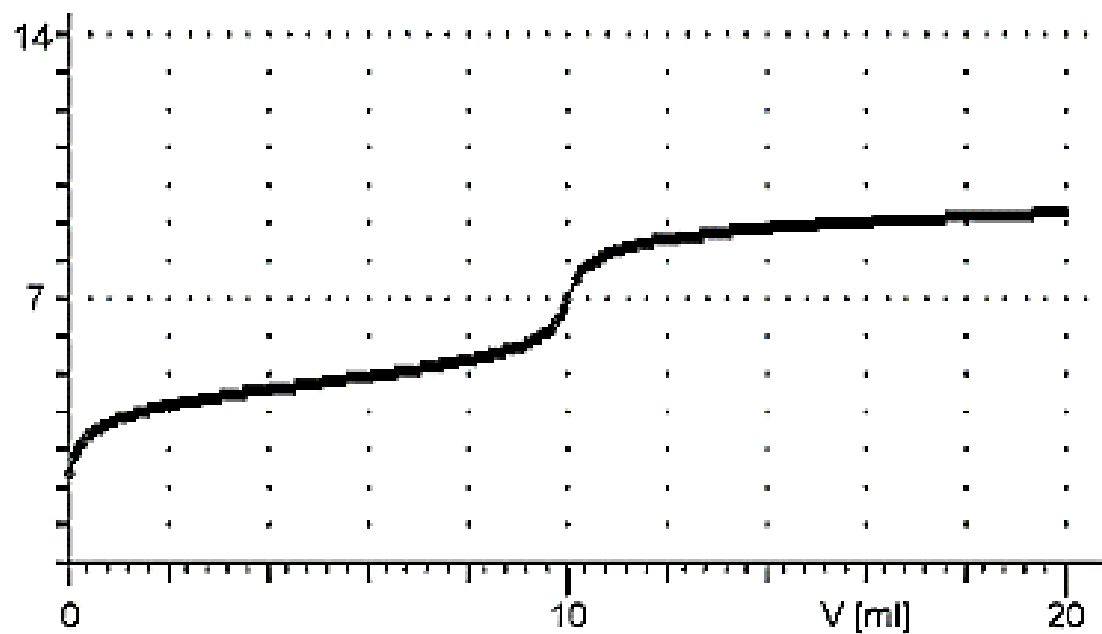
$$c(\text{HCl}) = \underline{1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HCl}) = 1,32 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log (1,32 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{2,88}}$$

Titrace slabé zásady slabou kyselinou



Titrační křivky

– Titrační exponent

$$pT = -\log [H^+]_{ekv}$$

hodnota pH v bodě ekvivalence

– Silná kyselina + silná zásada:

- 1) $pT = 7,00$
- 2) pT nezávisí na: kyselině, bázi, koncentraci

– Slabá kyselina + silná zásada:

- 1) $pT > 7$
- 2) $pT = f(pK_a); c(HB)$
– přímo úměrné

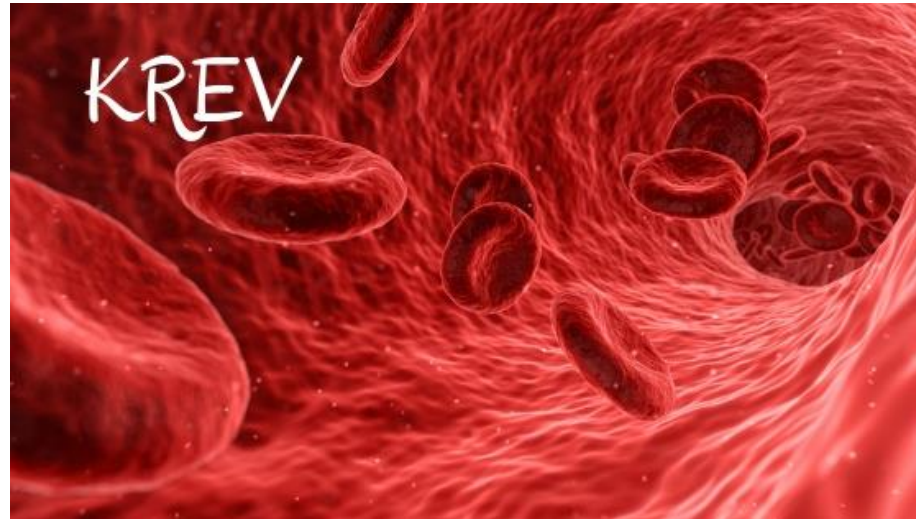
– Silná kyselina + slabá zásada:

- 1) $pT < 7$
- 2) $pT = f(pK_b); c(B)$ – nepřímo úměrné

titrační kvocient $\Delta pH/\Delta V$ čím větší, tím přesnější

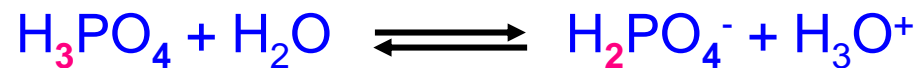
Titrace směsných systémů kyselin a zásad

- Důležitá role v mnoha chemických a biochemických reakcích
- pH krve = 7,35 – 7,54

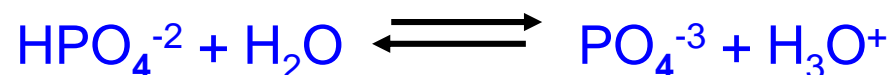
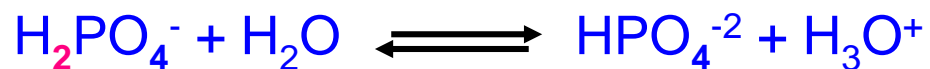


- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Vícesytné kyseliny a zásady



Disociační stupně = popisují jednotlivé disociační rovnováhy



$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_{a,1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$$

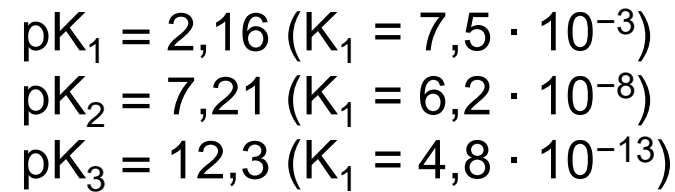
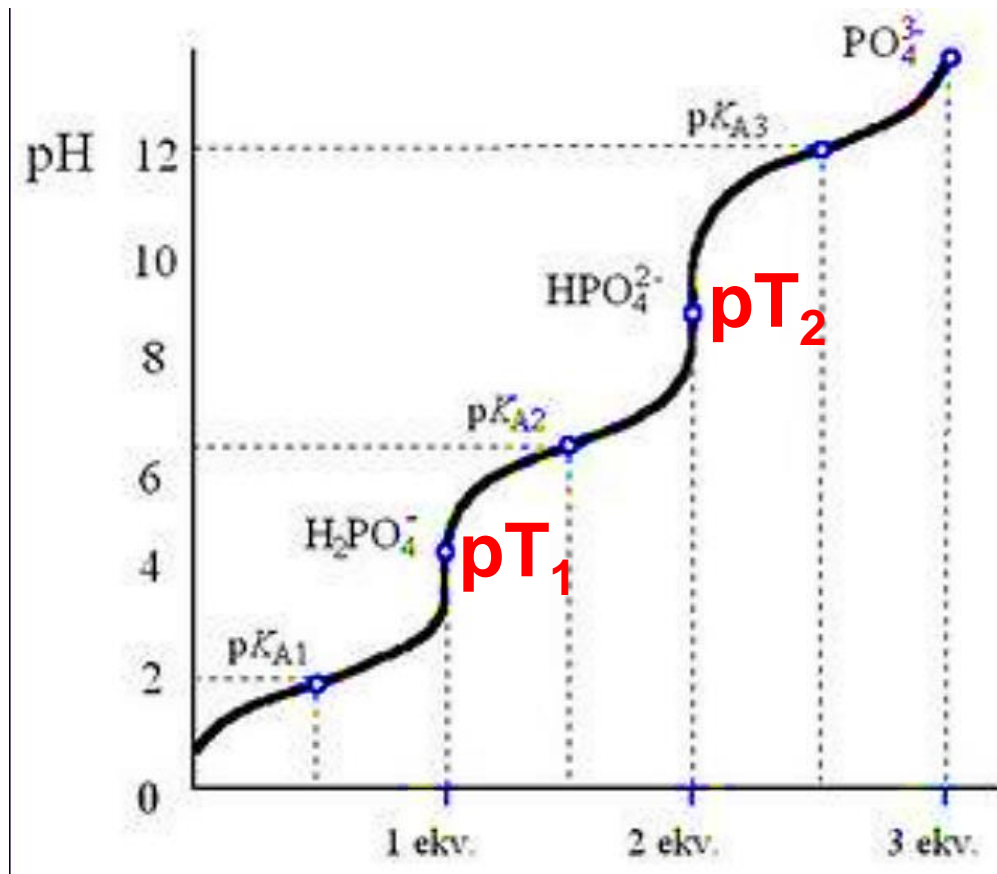
$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_{a,2} = 6,32 \cdot 10^{-8}$$

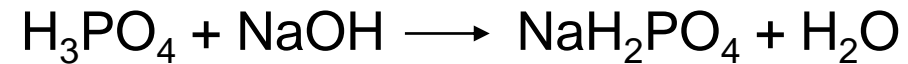
$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$K_{a,3} = 4,5 \cdot 10^{-13}$$

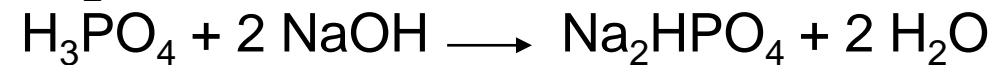
Vícesytná kyselina titrovaná zásadou



$$pT_1 = 4,72$$

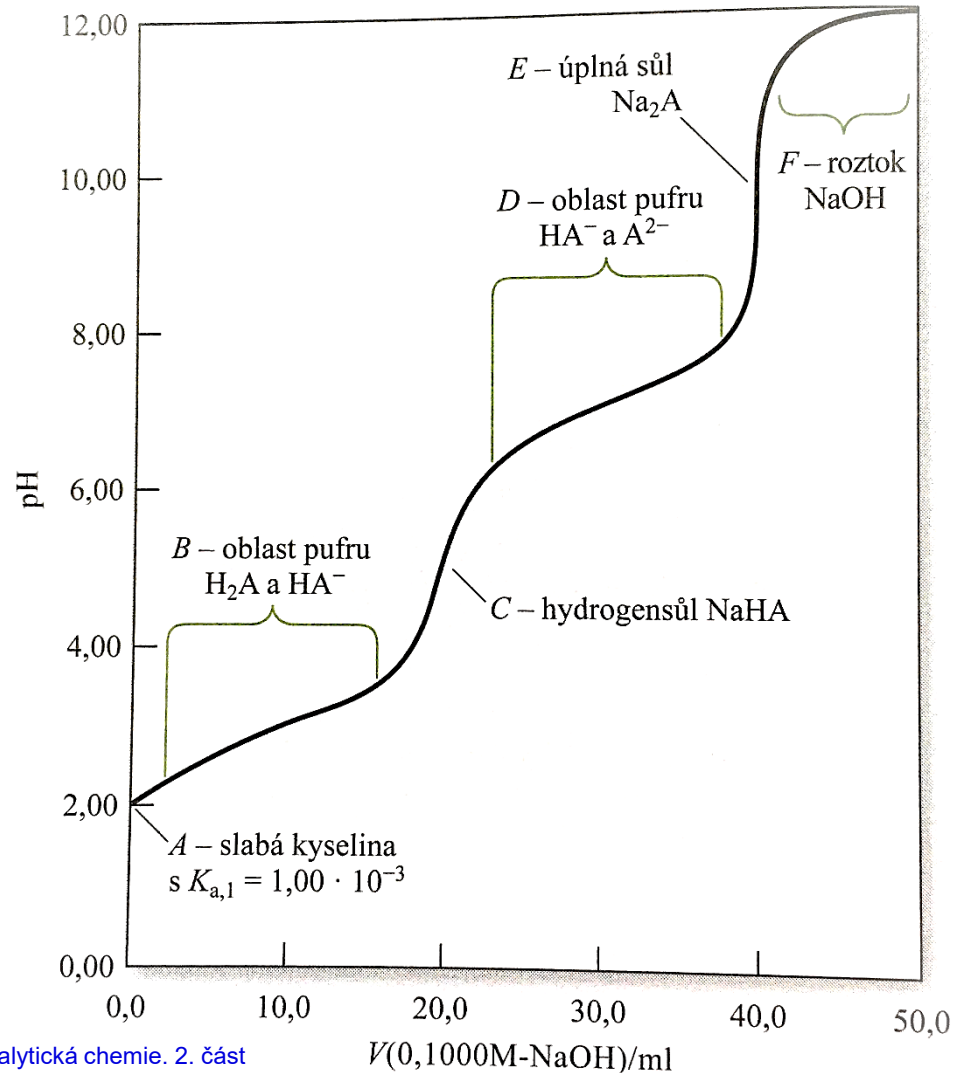


$$pT_2 = 9,76$$



titrace H_3PO_4 odměrným roztokem NaOH

Vícesytná kyselina titrovaná zásadou



- Titrační křivka titrace 20,00 ml dvojsytné kyseliny H_2A o koncentraci $0,1000\text{ mol dm}^{-3}$ odměrným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $0,1000\text{ mol dm}^{-3}$

Vícesytné kyseliny a zásady

– Hydrogenuhličitanový tlumivý (pufrační) systém krve (bikarbonátový – v klinické medicíně)

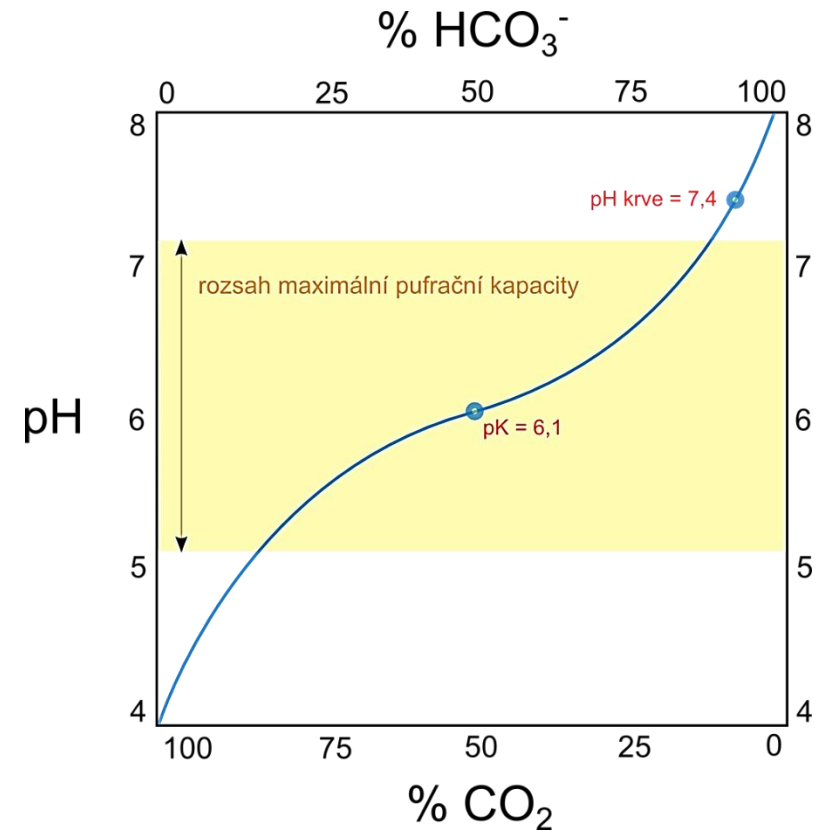


– V krvi zastává až 53% pufrací kapacity

– Otevřený pufrací systém

– Optimální hodnota pH krve je $7,4 \pm 0,04$

– Hodnota pK_A u bikarbonátového pufru je 6,1



Odměrné roztoky pro neutralizační reakce

- Běžně se používají silné kyseliny a silné zásady → kvantitativní a rychlé reakce
- Např. kyselina chlorovodíková – nelze připravit koncentrovaný roztok o přesné koncentraci

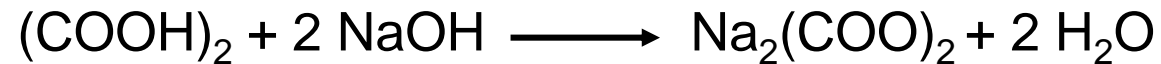


standardizace

- Bezvodý uhličitan sodný, hydrogenuhlíčan sodný (methyloranž), TRIS, dekahydrát tetraboritanu sodného; standardizace kyselin
- Hydrogenftalan draselný $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOK}$ ($M = 204,221 \text{ g mol}^{-1}$), dihydrát kyseliny šťavelové ; standardizace zásad

Odměrné roztoky pro neutralizační reakce

– Dihydrát kyseliny šťavelové ($M = 126,065 \text{ g mol}^{-1}$)



fenolftalein (negativně ruší přítomný uhličitan)

methyloranž (přidává se 20% roztok CaCl_2)



Hydrogenjodičnan draselný $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$;

($M = 389,912 \text{ g mol}^{-1}$)

Typická stanovení neutralizačními titracemi

– Stále patří mezi jedny z nejčastěji využívaných metod analýzy

– Elementární analýza

– Neutralizační titrace slouží jako koncový analytický krok (uhlík, dusík, fosfor, halogeny atd.)

– Rozklad vzorku → převedení na anorganickou látku vykazující kyselé nebo zásadité vlastnosti

–  **neutralizační titrace**

– V dnešní době cenný nástroj pro charakterizaci vzorku jako celku

– (výsledek nezohledňuje v jakých formách se daný prvek ve vzorku vyskytuje)

Stanovení dusíku

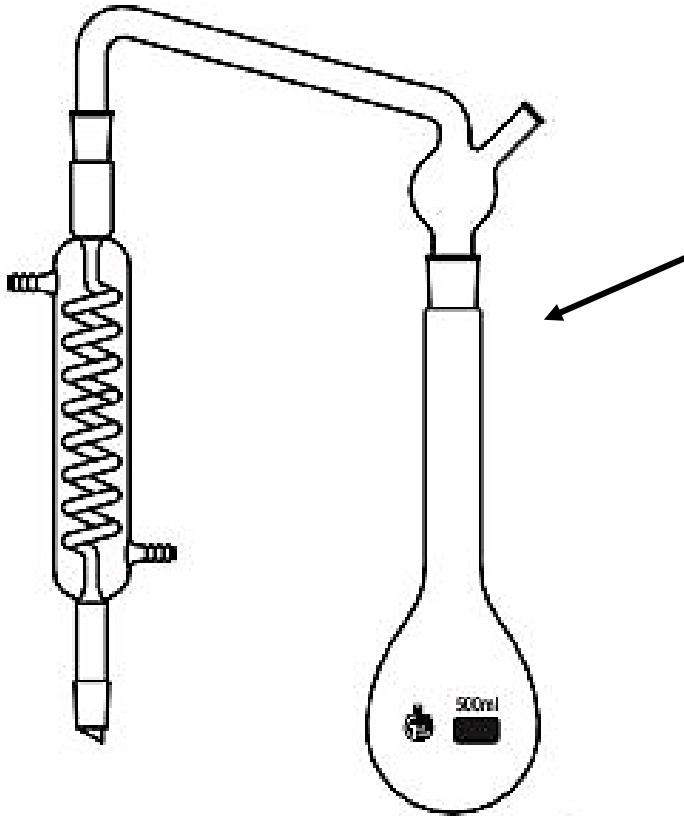
- Jedna z nejpřesnějších metod – stanovení podle Khejdahla
- 1883 – publikována destilační metoda stanovení dusíku
- Analyty: mouka, mléko, obiloviny
- Rutinní analýzy velkého počtu vzorků



Johan Gustav Christoffer
Thorsager Kjeldahl
(1849 – 1900)
dánský chemik



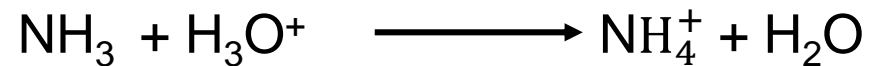
Stanovení dusíku



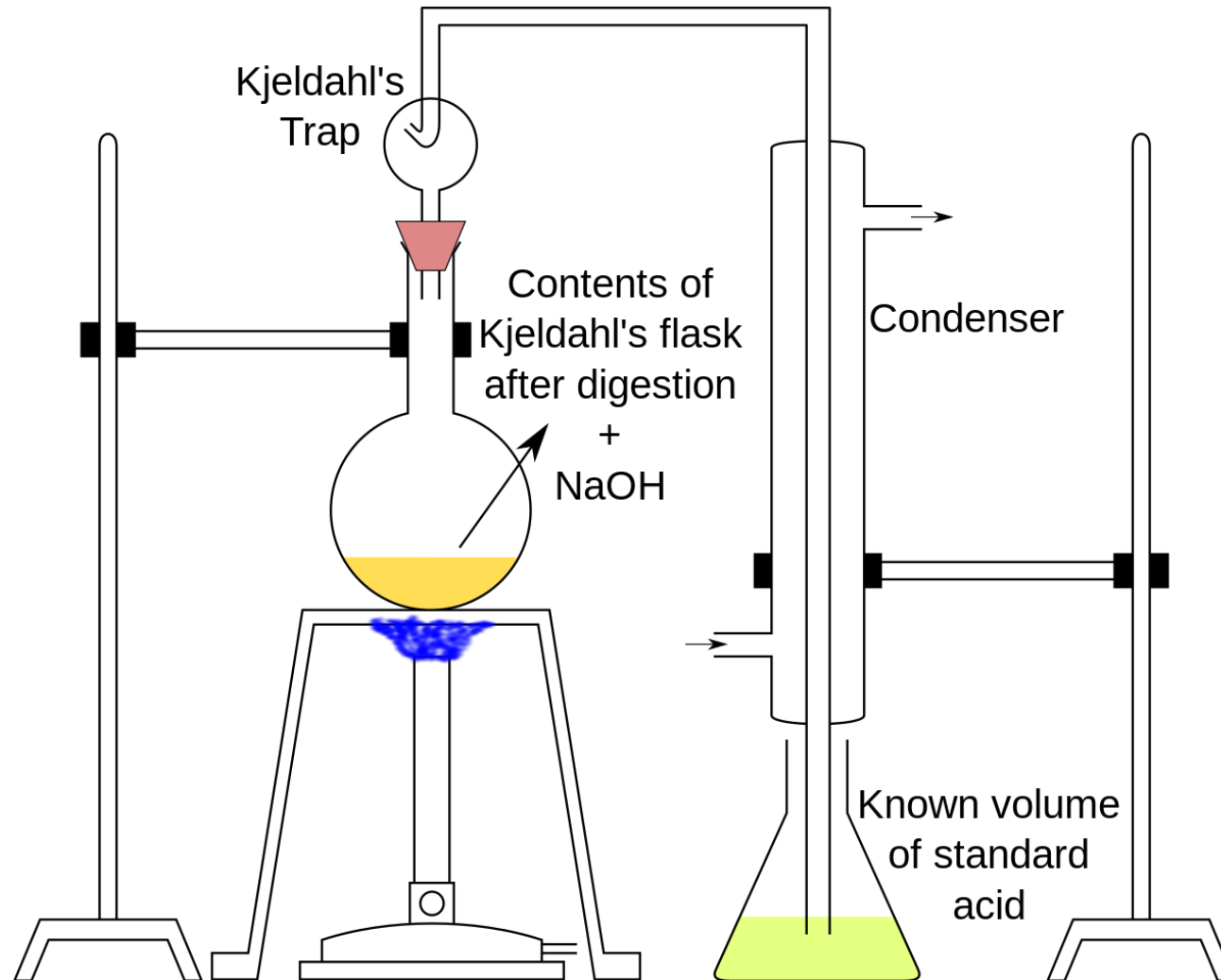
vzorek se rozloží varem s konc. H_2SO_4

Kjeldahlova baňka pro mineralizaci vzorku

veškerý dusík převeden na amonný ion



Stanovení dusíku



Shrnutí

- Titrace silné jednosytné zásady (kyseliny)
- Začátek titrace: pH silné zásady (kyseliny)
- před BE: pH silné zásady (kyseliny), vliv autoprotolýzy vody
- V BE: pH = 7 (pT)
- Za BE: pH silné kyseliny (zásady), vliv autoprotolýzy vody

- Titrace slabé jednosytné kyseliny (zásady)
- Začátek titrace: pH slabé kyseliny (zásady)
- Po přidavku odměrného roztoku: pH pufru
- Před BE: pH pufru, vliv autoprotolýzy vody
- V BE: pH hydrolyzující soli
- Za BE: pH silné zásady (kyseliny), vliv autoprotolýzy vody

Shrnutí

- Titrace vícesytné slabé kyseliny (zásady)
- Začátek titrace: pH slabé kyseliny (zásady)
- Před 1. BE: pH pufru
- V 1. BE: pH amfolytu
- Za 1. BE: pH pufru
- V 2. BE: pH amfolytu
- Za 2. BE: pH pufru

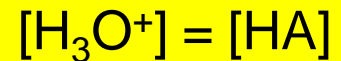
M U N I
P E D

Protolytické rovnováhy

Výpočty pH

Výpočet pH silných kyselin a zásad

- Pro výpočty se uvažuje, že silné kyseliny a zásady jsou úplně disociovány
- Tedy platí, že molární koncentrace iontů H_3O^+ a molární koncentrace kyseliny si jsou rovny
- Při výpočtu pak dosazujeme do vztahu pro výpočet pH za koncentraci iontů H_3O^+ přímo koncentraci kyseliny.

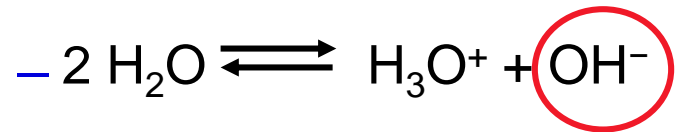
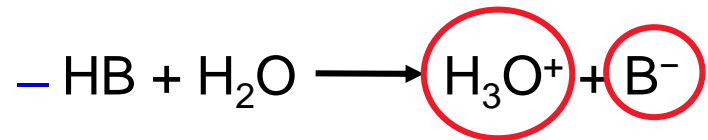


- Pro silné zásady platí, že molární koncentrace iontů OH^- a molární koncentrace zásady si jsou rovny.
- Při výpočtu pak dosazujeme do vztahu pro výpočet pOH za koncentraci iontů OH^- přímo koncentraci zásady.
- pH pak vypočítáme ze vztahu $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$



Výpočet pH silných kyselin a zásad

– Silná kyselina



- 1. látková bilance: $c(\text{HB}) = [\text{B}^-]$
- 2. podmínka elektroneutality: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$
- 3. iontový součin vody: $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+]c(\text{HB}) - K_v = 0 \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c(\text{HB}) + \sqrt{c^2(\text{HB}) + 4K_v}}{2}$$

Výpočet pH silných kyselin a zásad

- Silná kyselina ($c(\text{HB}) > 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$)
- 1. látková bilance: $c(\text{HB}) = [\text{B}^-]$
- 2. podmínka elektroneutrality: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-]$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HB})$
- $\text{pH} = -\log c(\text{HB})$

Podmínky při výpočtu pH (silné elektrolyty)

- 1) látková bilance $c_{\text{HA}} = [\text{A}^-]$
- 2) elektroneutralita $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$
- 3) iontový součin vody $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c_{\text{HA}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

$$c_{\text{HA}} < 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}}$$

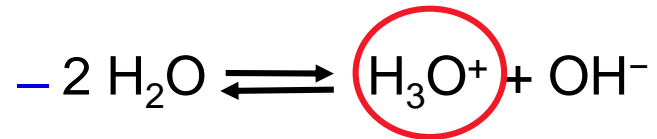
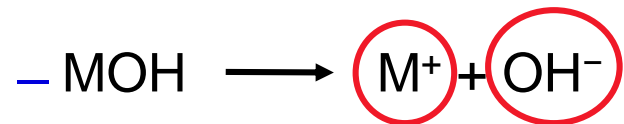
$$1 \cdot 10^{-3} > c_{\text{HA}} > 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}$$

$$c_{\text{HA}} > 1 \cdot 10^{-3}; I > 1 \cdot 10^{-3}$$

Výpočet pH silných kyselin a zásad

– Silná báze



– 1. látková bilance: $c(\text{MOH}) = [\text{M}^+]$

– 2. podmínka elektroneutality: $[\text{OH}^-] = [\text{M}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

– 3. iontový součin vody: $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

$$- [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]c(\text{MOH}) - K_v = 0 \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-c(\text{MOH}) + \sqrt{c^2(\text{MOH}) + 4K_v}}{2}$$

Výpočet pH silných kyselin a zásad

– Silná báze ($c(\text{MOH}) > 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$)

– 1. látková bilance: $c(\text{MOH}) = [\text{M}^+]$

– 2. podmínka elektroneutrality: $[\text{OH}^-] = [\text{M}^+]$

– $[\text{OH}^-] = c(\text{MOH})$

– $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_v}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_v}{c[\text{MOH}]}$

– $\text{pH} = 14 + \log c[\text{MOH}]$

Výpočet pH silných kyselin a zásad

– pH vícesytných silných protolytů

– Pro dvojsytnou kyselinu:

$$- [\text{H}_3\text{O}^+] = 2c(\text{H}_2\text{B})$$

$$- \text{pH} = -\log [2c(\text{HB})]$$

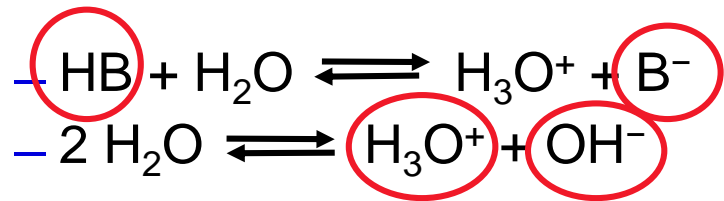
– Pro dvojsytnou zásadu:

$$- [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_v}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_v}{2c[\text{M}(\text{OH})_2]}$$

$$- \text{pH} = 14 + \log [2c(\text{M}(\text{OH})_2)]$$

Výpočet pH slabých kyselin a zásad

– Výpočet pH roztoku slabé jednosytné kyseliny



– 1. disociační konstanta kyseliny: $K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$

– 2. iontový součin: $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

– 3. látková bilance: $c(\text{HB}) = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$

– 4. podmínka elektroneutality: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + A[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - B[\text{H}_3\text{O}^+] - C = 0$$

Výpočet pH slabých kyselin a zásad

– Výpočet pH roztoku slabé jednosytné kyseliny

– 1. disociační konstanta kyseliny: $K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$

– 2. látková bilance: $c(\text{HB}) = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$

– 3. podmínka elektroneutality: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-]$

– $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a(\text{HB})[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a(\text{HB})c(\text{HB}) = 0$

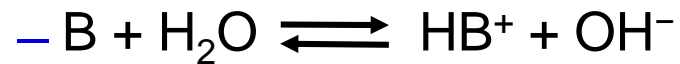
– $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a(\text{HB}) + \sqrt{K_a^2(\text{HB}) + 4K_a(\text{HB})c(\text{HB})}}{2}$

Výpočet pH slabých kyselin a zásad

- Výpočet pH roztoku slabé jednosytné kyseliny
- $c(\text{HB}) \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$
- $c(\text{HB}) = [\text{HB}]$; $c(\text{HB}) > 10K_a(\text{HB})$
- $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a(\text{HB})c(\text{HB})$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a(\text{HB})c(\text{HB})}$
- $\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a(\text{HB}) - \log c(\text{HB}))$

Výpočet pH slabých kyselin a zásad

– Výpočet pH roztoku slabé jednosytné zásady



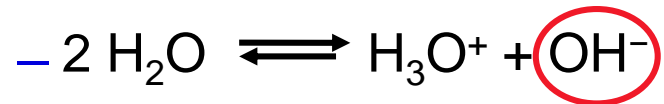
– $pH = 0,5(pK_v + pK_a(HB^+) + \log c(B))$

$$K_b(B) = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

$$K_a(HB^+) = \frac{[H_3O^+][B]}{[HB^+]}$$

Výpočet pH slabých kyselin a zásad

– Výpočet pH roztoku vícesytné slabé kyseliny



Výpočet pH slabých kyselin a zásad

– Výpočet pH roztoku vícesytné slabé kyseliny

– 1. disociační konstanta kyseliny do prvního stupně: $K_{a1}(\text{H}_2\text{B}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]}$

– 2. disociační konstanta kyseliny do druhého stupně: $K_{a2}(\text{H}_2\text{B}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^{2-}]}{[\text{HB}^-]}$

– 3. iontový součin: $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

– 4. látková bilance: $c(\text{H}_2\text{B}) = [\text{B}^{2-}] + [\text{HB}^-] + [\text{H}_2\text{B}]$

– 5. podmínka elektroneutality: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{B}^{2-}] + [\text{HB}^-] + [\text{OH}^-]$

$$K_{a1} > 1000 K_{a2}$$

Výpočet pH slabých kyselin a zásad

– Výpočet pH roztoku vícesytné slabé kyseliny

$$- \text{pH} = 0,5(\text{pK}_{a1} - \log c(\text{H}_x\text{B}))$$

– H₃PO₄

$$- K_{a1} = 6,92 \cdot 10^{-3}$$

$$- K_{a2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$$

$$- K_{a3} = 4,79 \cdot 10^{-13}$$

– Kyselina citronová

$$- K_{a1} = 7,08 \cdot 10^{-4}$$

$$- K_{a2} = 1,69 \cdot 10^{-5}$$

$$- K_{a3} = 3,98 \cdot 10^{-7}$$

Výpočet pH slabých kyselin a zásad



– Výpočet pH roztoku vícesytné slabé zásady

$$- \text{pH} = 0,5(\text{pK}_v + \text{pK}_{a2} (\text{H}_2\text{B}^{2+}) + \log c(\text{B}))$$

Výpočet pH amfolytů

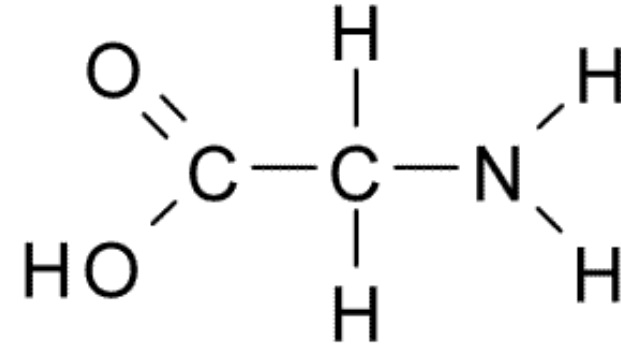
- Částice, chovající se zároveň jako kyselina i zásada
- NaHB (alkalická hydrogensůl dvojsytné slabé kyseliny)
- $\text{NaHB} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{HB}^-$
- $\text{HB}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{HB}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{B} + \text{OH}^-$

$$\text{pH} = 0,5(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

- Exaktní řešení vychází z disociačních konstant, látkové bilance a podmínky elektroneutrálnosti
-  lze odvodit, že řešením je rovnice čtvrtého řádu
-  toto exaktní řešení lze za určitých předpokladů aproximovat jednodušším vztahem

Izoelektrický bod

- AMK obsahují přinejmenším dvě disociovatelné skupiny:
 - COOH (kyselé charakter)
 - NH₂ (zásaditý charakter)



glycin

pK_{COOH} : 2,34; pK_{NH_2} : 9,60 (25 °C)
izoelektrický bod pI : 5,97

- **Taková hodnota pH, při které má aminokyselina nulový volný elektrický náboj (amfion)**
- Jeho hodnota (zejména u bílkovin) výrazně závisí na složení pufru
- Důležitá fyzikálně chemická konstanta pro charakterizaci AMK, peptidů a bílkovin
V biochemii se značí pI ; V analytické chemii se toto značení nepoužívá

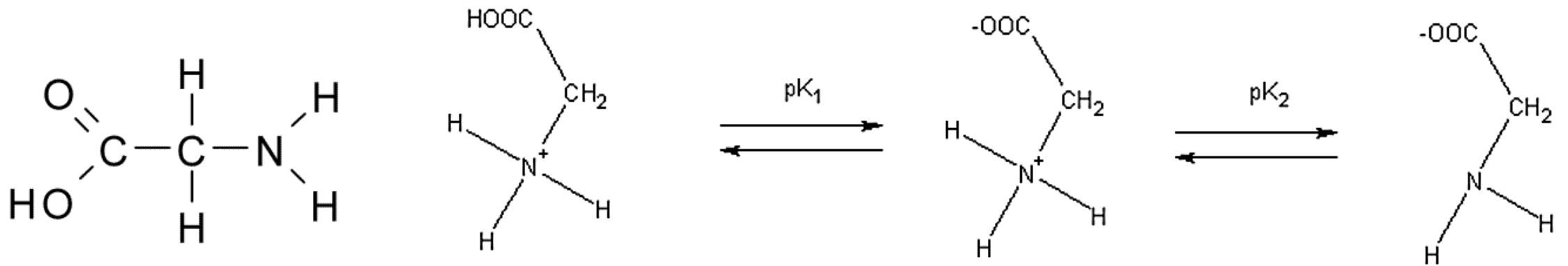
Izoelektrický bod

- Hodnota pI lze vypočítat jako aritmetický průměr hodnot disociačních konstant pK_1 a pK_2

Neutrální aminokyseliny: $pI = (pK_1 \text{ a } pK_2)/2$;

Bazické aminokyseliny: $pI = (pK_2 \text{ a } pK_3)/2$

Kyselé aminokyseliny: $pI = (pK_1 \text{ a } pK_3)/2$



pK_{a1}, pK_{a2} (25 °C): 2,34; 9,60
 pI : 5,97

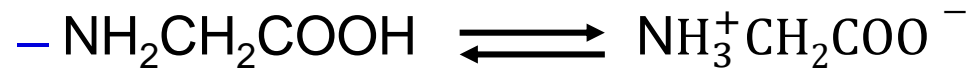
Ion I_1 (kation)

Ion I_2 (amfion)

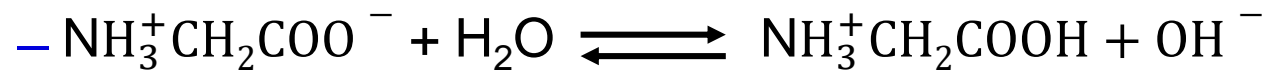
Ion I_3 (anion)

Izoelektrický bod

– Glycin



$$K_a = 2 \cdot 10^{-10}$$



$$K_b = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

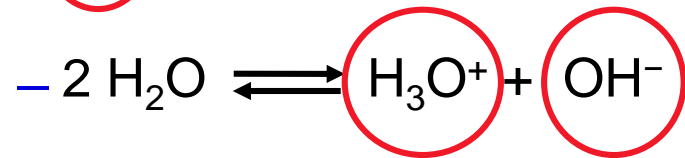
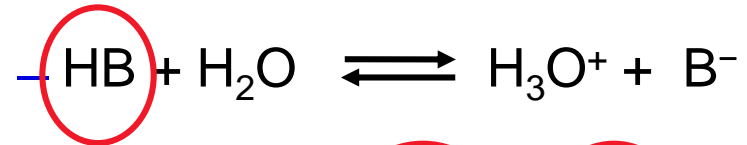
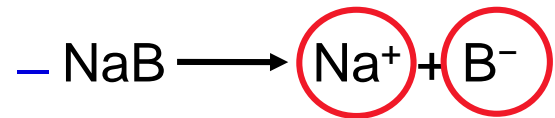
$$K_b = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

Tlumivé roztoky

- Pufry (něm. „*Puffer*“), ústojné roztoky (starší literatura), *buffer solution*
- **Roztoky slabých kyselin a jejich solí (konjugovaných zásad) nebo slabých zásad a jejich solí (konjugovaných kyselin)**
- Hlavní význam pufrů spočívá v možnosti přesného nastavení pH, v udržování daného pH a ve schopnosti tlumit výkyvy pH způsobené omezeným přídatkem kyseliny či zásady
- Příprava:
 - Smísení slabé kyseliny a její konjugované zásady,
 - Částečná neutralizace slabého protolytu silným protolytem
 - např. acetátový (octanový) pufr, amonný pufr

Výpočet pH tlumivých roztoků

– Pufr složený ze slabé kyseliny HB a její sodné soli NaB



Výpočet pH tlumivých roztoků

- 1. disociační konstanta kyseliny $K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$
- 2. iontový součin vody: $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- 3. látková bilance Na^+ : $c(\text{B}^-) = [\text{Na}^+]$
- 4. látková bilance HB a B^- : $c(\text{HB}) + c(\text{B}^-) = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$
- 5. podmínka elektroneutality: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(\text{HB}) \frac{c(\text{HB}) - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{c(\text{B}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$$

Výpočet pH tlumivých roztoků

– Disociační rovnováha v tlumivém roztoku je popsána vztahem pro disociační konstantu slabé kyseliny (v případě rovnosti koncentrací bazické a kyselé složky pufru)

– Hendersonova-Hasselbalchova rovnice:

$$- [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(\text{HB}) \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$$

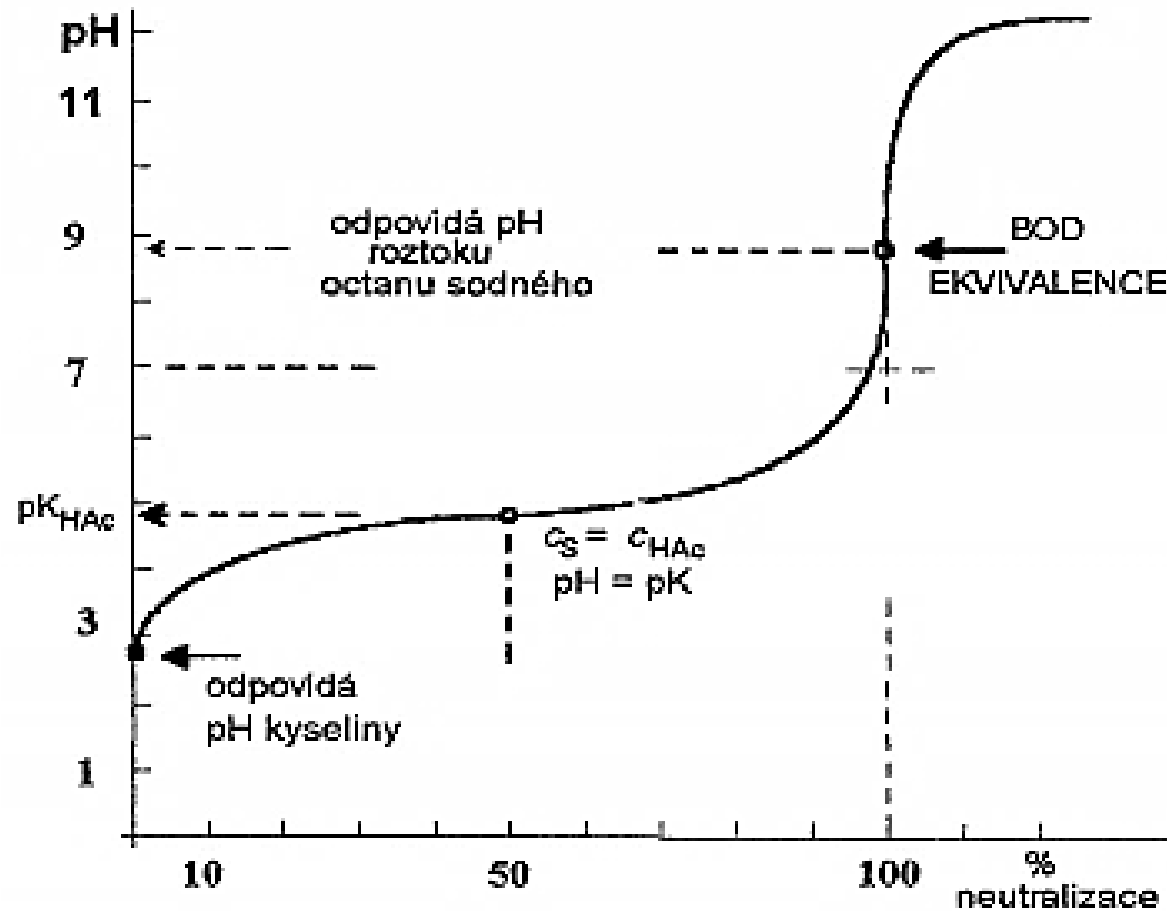
$$- \text{pH} = \text{p}K_a(\text{HB}) - \log \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$$

$$- c_{\text{B}} = c_{\text{HB}} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$

| Pufr | Pufrační báze | Pufrační kyselina | Oblast pH |
|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------|
| Hydrogenfosfátový | Na_2HPO_4 | NaH_2PO_4 | 5,6-8,1 |
| Acetátový | CH_3COONa | CH_3COOH | 3,6-5,6 |
| Borátový | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | H_3BO_3 | 7,1-9,2 |
| Citrát-fosfátový | Na_2HPO_4 | citronová kys. | 2,2-8,0 |

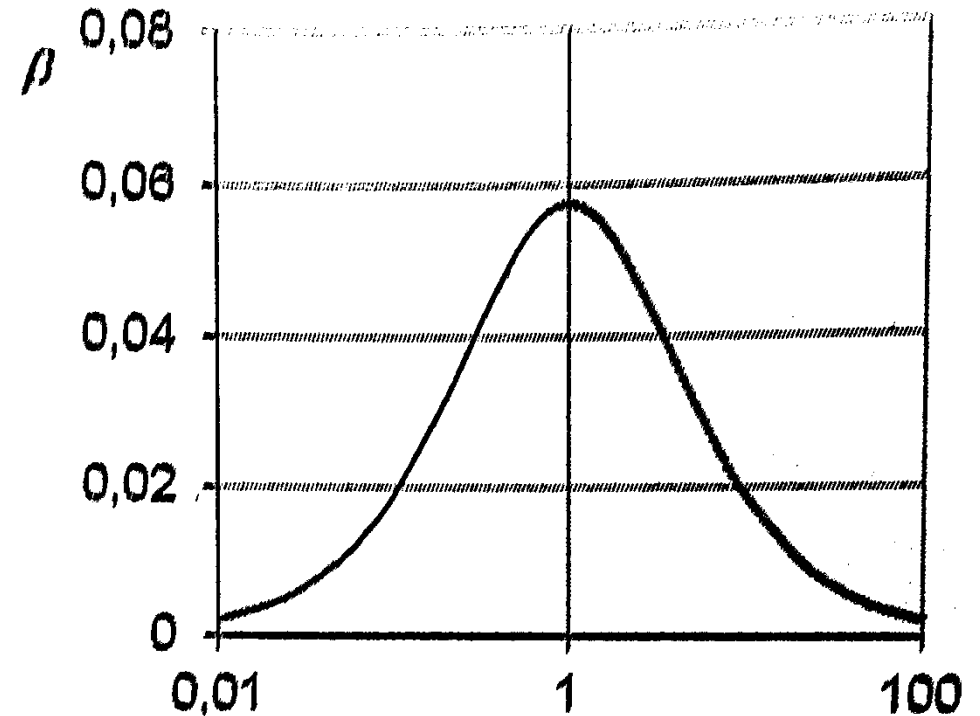
Titrační křivka tlumivých roztoků

—



Pufrační kapacita β

- Charakterizuje účinnost tlumivého roztoku a je vyjádřena jako látková koncentrace kyseliny či zásady, která v pufru způsobí určitou změnu pH
- Jednoduchý pufr je použitelný přibližně v rozmezí hodnot pH od $(pK_a + 1)$ do $(pK_a - 1)$, což odpovídá poměru $[HB]/[B^-]$ od 10 do 0,1
- $pH = pK_a(HB) - \log 1 = pK_a(HB)$
- Pufrační kapacita tlumivého roztoku je maximální při $pH = pK_a$



Aktivita roztoku

- Popisuje reálné chování roztoku (látky ve směsích, roztocích spolu interagují)



- Chování složek roztoku se odchyluje od ideálního tím více, čím silnější jsou mezičásticové interakce



- V rovnováze a kinetice nehraje roli pouze množství látky, ale i její okolí – neideální chování roztoků



$$a_i = c_i \cdot f_i$$

Aktivní koeficient

- Popisuje rozdíl mezi ideálním chováním vyjádřeným **koncentrací** a reálným chováním, které popisuje **aktivita**
- Je úměrný náboji iontů v roztoku a iontové síle roztoku
- Představa: kolem každého iontu se nachází iontová atmosféra (výsledek protichůdných jevů)

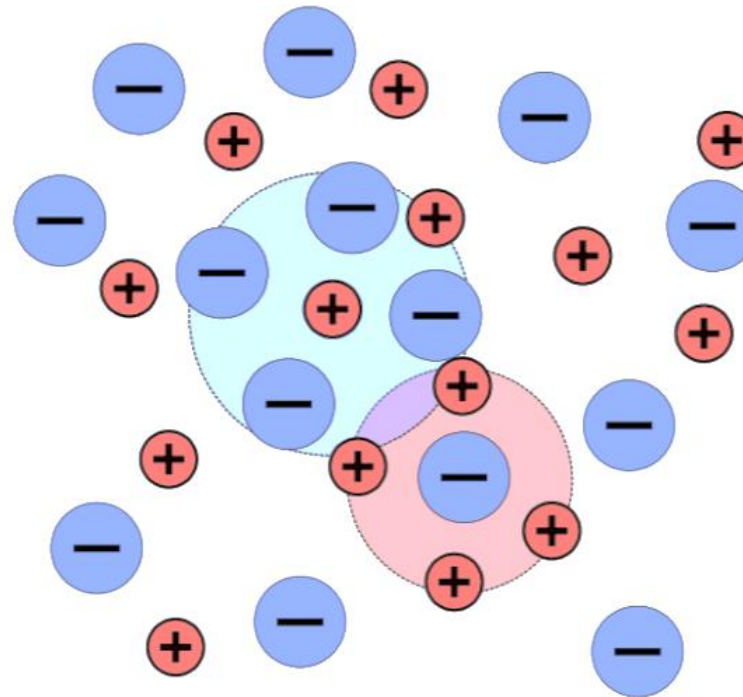
- **Debye – Hückelova teorie**



- **iontová síla**



- **Debye – Hückelův limitní zákon**



Střední aktivitní koeficient

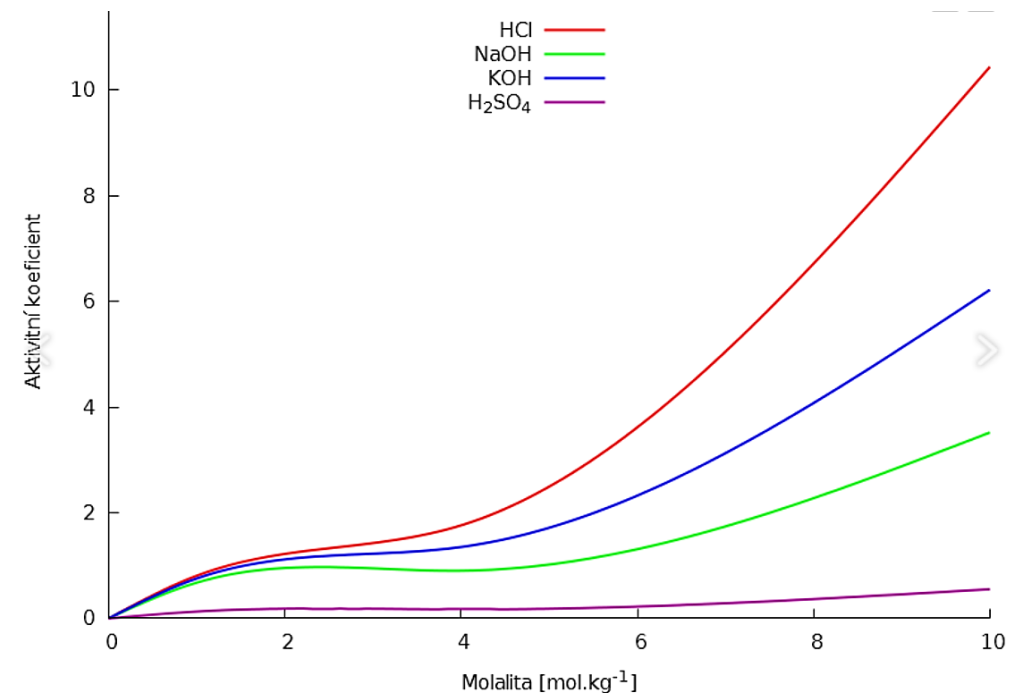
- **Debye – Hückelův limitní zákon** (konstanta 0,509 platí pro vodný roztok při 25 °C):

$$-\log f_{\pm} = 0,509 \cdot z_{+} \cdot z_{-} \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

- Zákon je limitní!



- Platí tím lépe, čím je iontová síla roztoku menší (molální koncentrace pod 10^{-3} mol/kg)
- Slabé elektrolyty – meziontové působení nemá velký význam



Střední aktivní koeficient

– Přesnější výpočty vedou na Debyeův- Hückelův rozšířený vztah:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

– $B = 3,29 (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$

– $a \approx 0,5 \text{ nm}$



McInnesova aproximace ($c \approx 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$$

Střední aktivitní koeficient

- Další zpřesnění - Debyeův- Hückelův rozšířený vztah s lineárním členem:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - CI$$

- Semiempirický vztah – pro parametry a, C

(aktivitní koeficient se liší od hodnoty 1; např. střední aktivitní koeficient vodné H_2SO_4 při koncentraci 1 mol kg^{-1} činí 0,131)

Iontová síla roztoku

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^n c_i z_i^2$$



[I] = bezrozměrná

Ovlivňují ji všechny ionty, které jsou v roztoku přítomny (i ty, které se neúčastní chem. rovnováhy)

Protože iontová síla biologicky významných roztoků je relativně vysoká, je ji nutno brát v úvahu při všech výpočtech, kde se vyskytuje aktivita iontů a nespoléhat se na oblíbené konstatování, že „koncentrace látek v roztoku je nízká a místo aktivit můžeme použít koncentrace“.

Iontová síla roztoku

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} (c_{\text{NaCl}} 1^2 + c_{\text{NaCl}} 1^2) = c_{\text{NaCl}}$$

| Druh elektrolytu | Příklady | Iontová síla |
|------------------|---|--------------|
| 1:1 | NaCl | c_r |
| 1:2 | Ba(NO ₃) ₂ ; Na ₂ SO ₄ | $3 c_r$ |
| 1:3 | Al(NO ₃) ₃ ; Na ₃ PO ₄ | $6 c_r$ |
| 2:2 | MgSO ₄ | $4 c_r$ |

uni-univalentní

Iontová síla

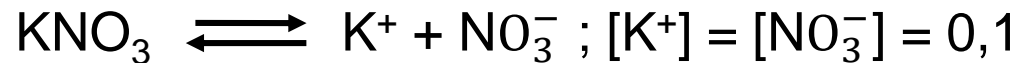
– **Příklad:**

- Vypočítejte iontovou sílu a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztoku dusičnanu draselného
b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztoku síranu sodného

Iontová síla

– Řešení:

a) 0,1 mol dm⁻³ roztoku dusičnanu draselného



$$I = 0,5 ([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot (-1)^2) = 0,5 (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = \underline{\underline{0,1}}$$

b) 0,1 mol dm⁻³ roztoku síranu sodného



$$I = 0,5 ([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2) = 0,5 (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-2)^2) = \underline{\underline{0,3}}$$

Komplexotvorné titrace (komplexometrie)



Úvod do komplexotvorných titrací

- Rychlá a kvantitativní tvorba komplexů
- Stabilní komplexy známé stechiometrie

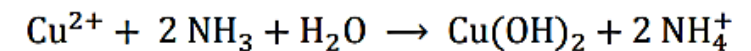
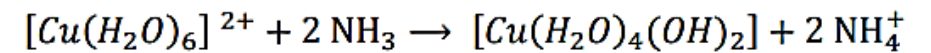
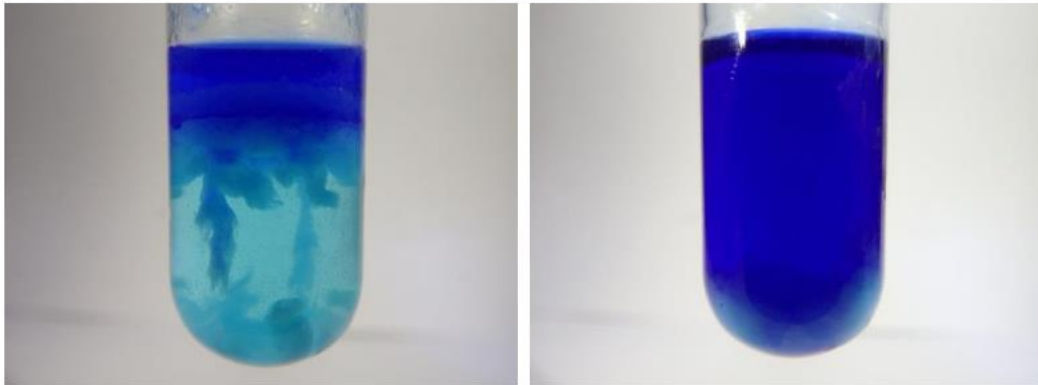
- Komplex (z lat. *com* = dohromady a *plecture* = tkát, splétat)
- Centrální atom (kationty kovů s malým iontovým poloměrem)
- Ligand (z lat. *ligare* = vázat) – např. O, S, N
- Koordinační číslo (2, 4, 6)
- Chelát „vodní kámen“



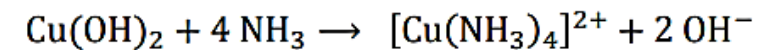
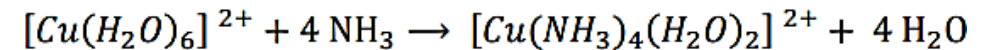
Komplexy (koordinační sloučeniny)

– Opakování:

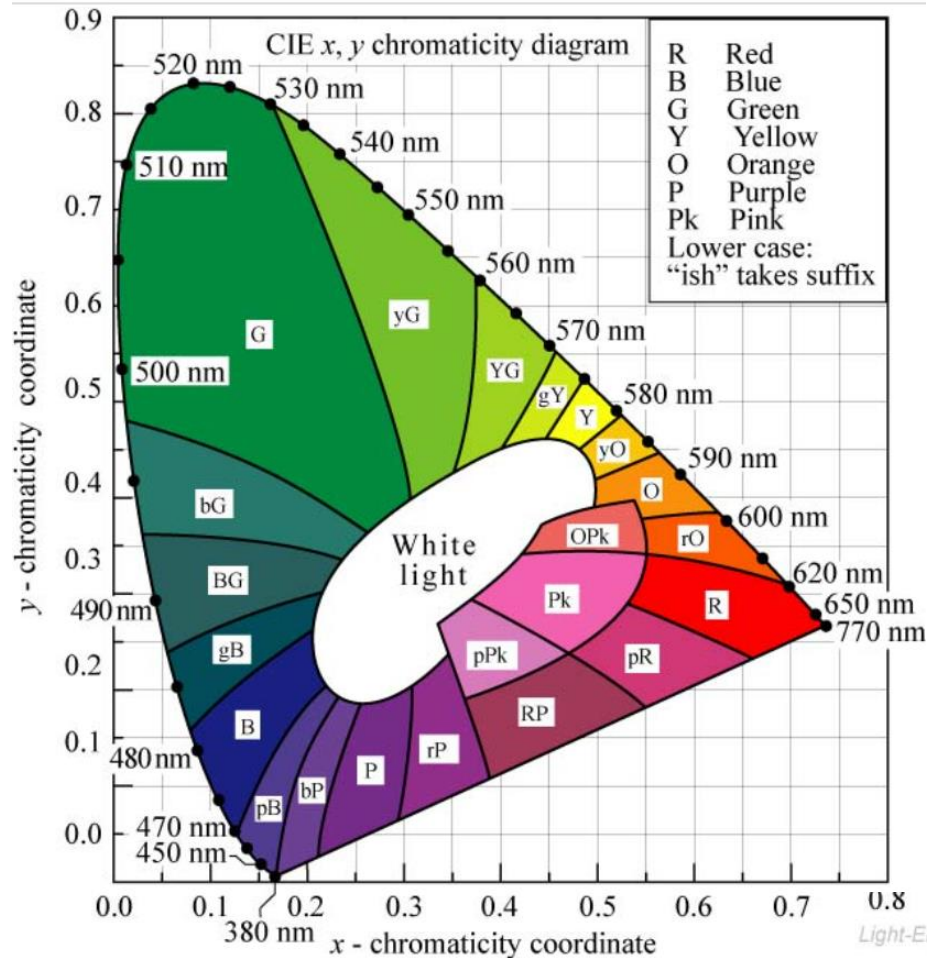
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, často zapisujeme jen jako Cu^{2+}
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (reakce modré skalice s amoniakem) – prohloubení modrého zbarvení
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$



Nadbytek:



Barevnost komplexů – diagram chromacity



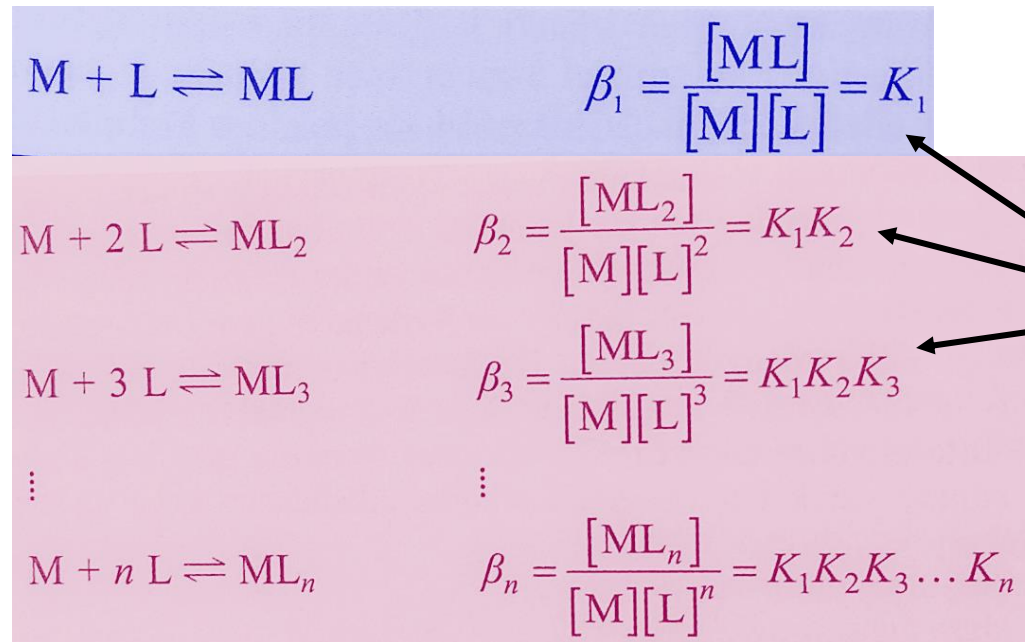
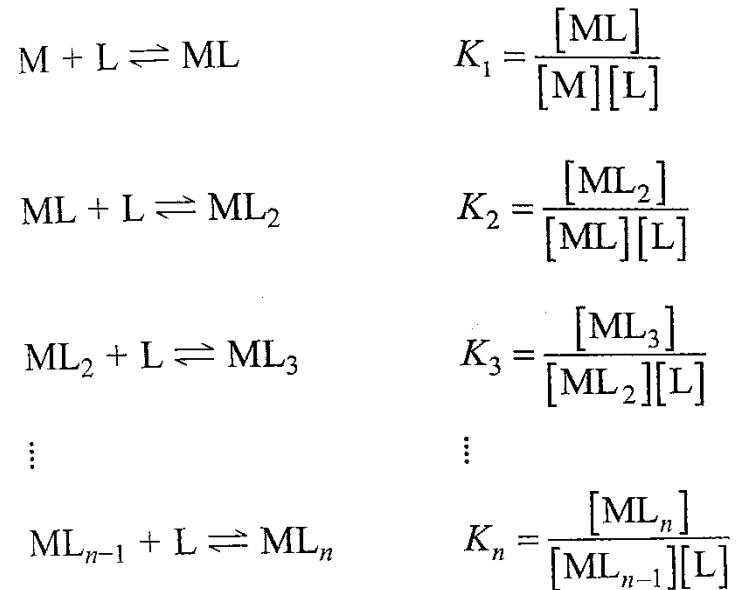
d-d přechody elektronů mezi různými energetickými hladinami rozštěpených d orbitalů (teorie krystalového pole)

C-T přechody („charge transfer“) – přechody elektronů centrálního atomu do prázdných orbitalů ligandu nebo naopak

E. F. Schubert
Light-Emitting Diodes (Cambridge Univ. Press)
www.LightEmittingDiodes.org

Stabilita komplexů – konstanta stability

– Využíváme reakce vedoucí ke vzniku jednojaderných komplexů



konsekutivní
(postupné)
konstanty
stability

Termodynamická konstanta

Stabilita komplexů – podmíněná konstanta stability

- Ovlivňování komplexotvorných rovnováh vedlejšími reakcemi, na nichž se podílejí další složky roztoku
- Popisuje vliv experimentálních podmínek na komplexotvorný systém, a tím i na možnosti jeho analytického využití
- Příklad. Kation kovu může tvořit konkurenční komplexy i s jinými L přítomnými v roztoku. Pokud bude konkurenční L tvořit silnější komplex s tímto kationtem kovu, může tak bránit vzniku komplexu mezi kationtem a L, který nás zajímá. = **ovlivnění CA**
- Příklad. Nejčastěji v analytické chemii využíváme jako L slabé kyseliny nebo slabé zásady, vliv disociační resp. protonizační reakce závislá na pH roztoku, v němž ke vzniku komplexu dochází = **ovlivnění L**

Kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA)

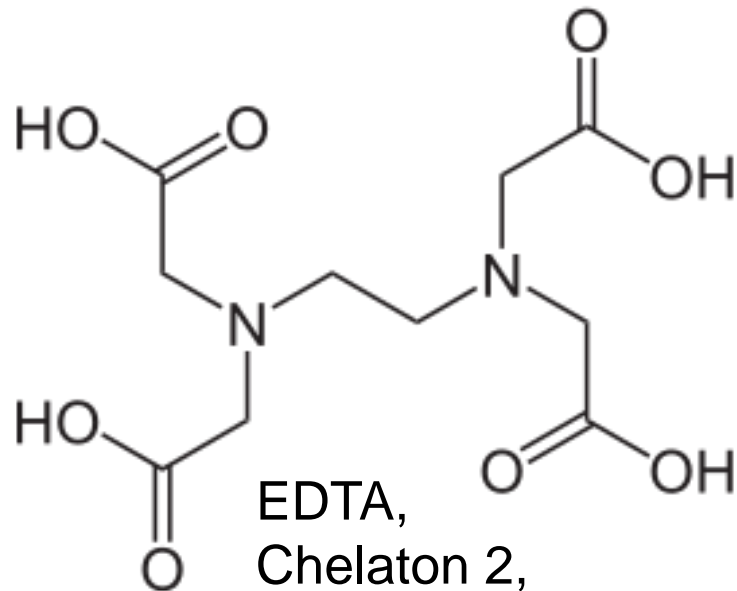
- Do analytické chemie zavedena ve 40. letech 20. stol. švýcarským chemikem Geroldem Schwarzenbachem
- Nejdůležitější a nejčastěji používané titrační činidlo
- Slabá vícesytná kyselina

$$pK_{a,1} = 1,99$$

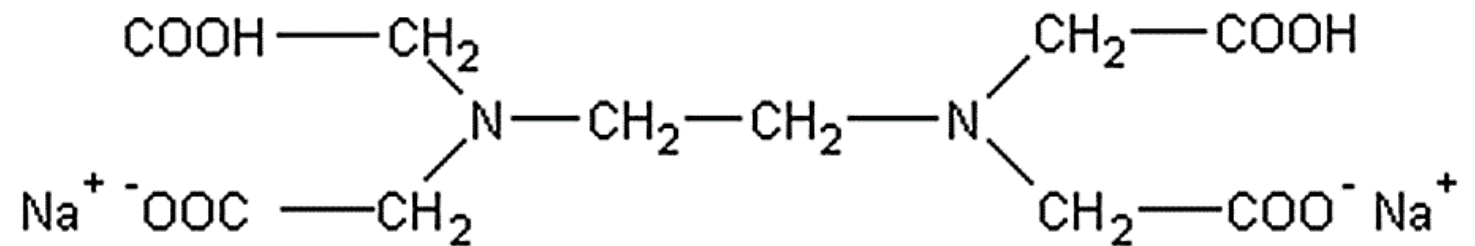
$$pK_{a,2} = 2,67$$

$$pK_{a,3} = 6,16$$

$$pK_{a,4} = 10,26$$



EDTA,
Chelaton 2,
Komplexon II



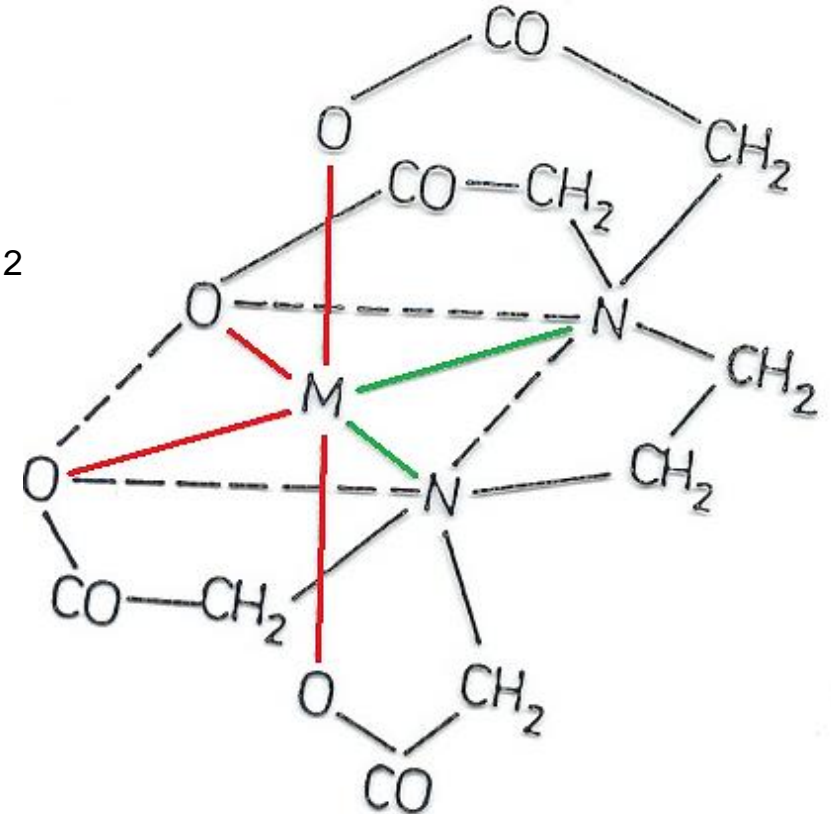
Chelaton 3
Komplexon III

Chelatometrie – chelaton 3

- Disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové
- Obecně: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; hexadentátní ligand
- Koncentrace: 0,1 – 0,005 mol/l (polyethylenové lahve)
- Bez standardizace, nebo standardizace na PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

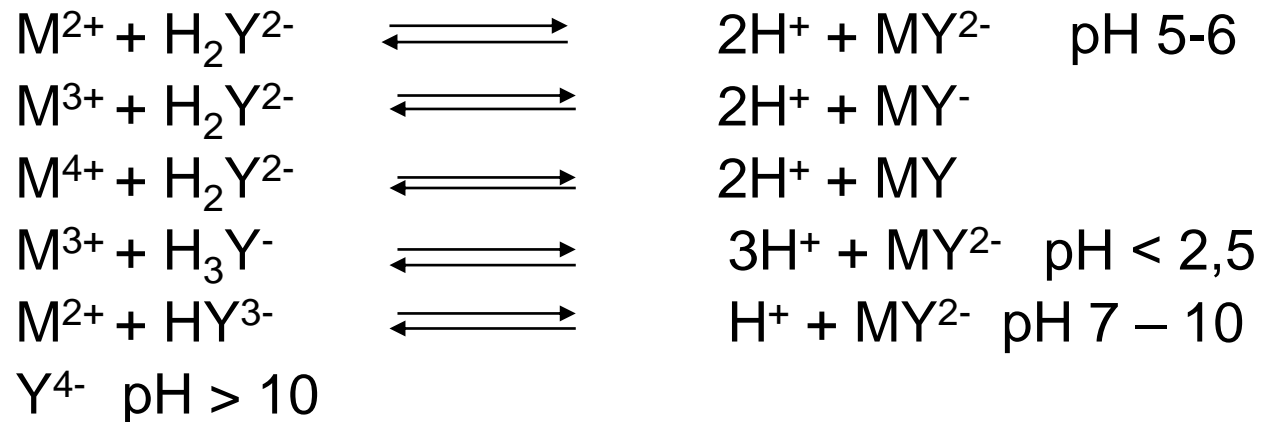
- Chelátonát kovu M s EDTA
- Nejstabilnější cheláty: pětičlenné a šestičlenné cykly

- Použití EDTA:
- Konzervační přísada
- Zdravotnictví



Chelatometrie – chelatonáty

Vliv pH – v roztoku převládají různé formy

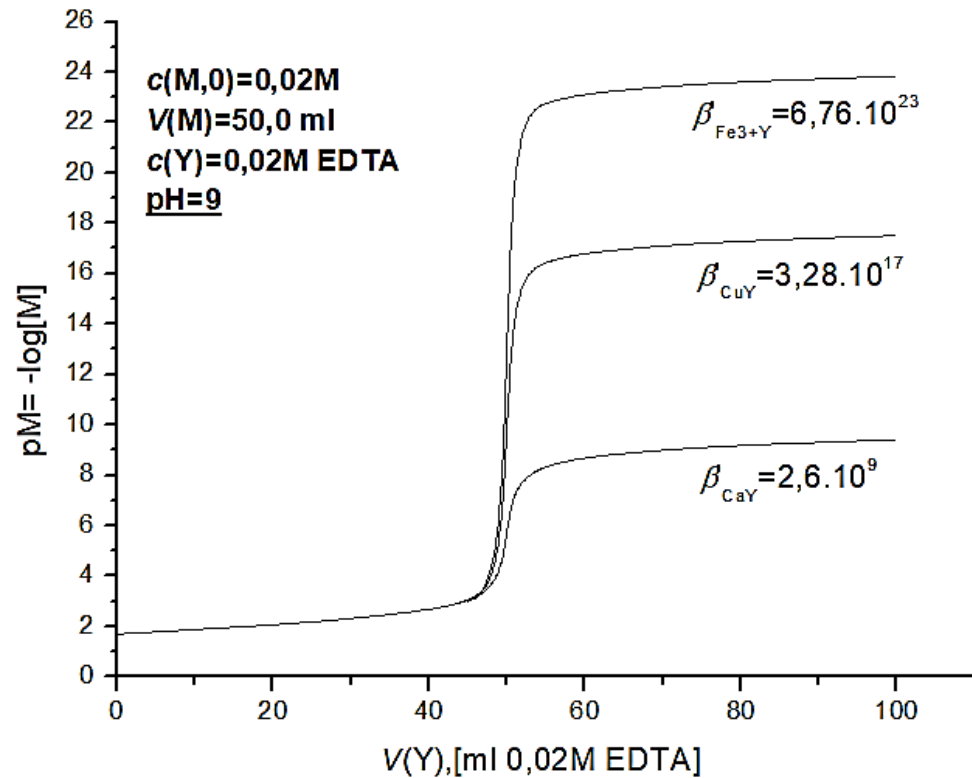


Úprava titrovaných roztoků vhodnými pufrů

amonný pufr pH 9 - 10 ($NH_3 + NH_4Cl$)

octanový pufr pH 4 – 5 ($CH_3COOH + CH_3COONa$)

Titrační křivky



Y

Experimentální data:

$c(M,0)$ – počáteční koncentrace analytu ve vzorku

$V(M)$ – objem vzorku analytu vzatý k titraci

$c(Y)$ – koncentrace odměrného roztoku

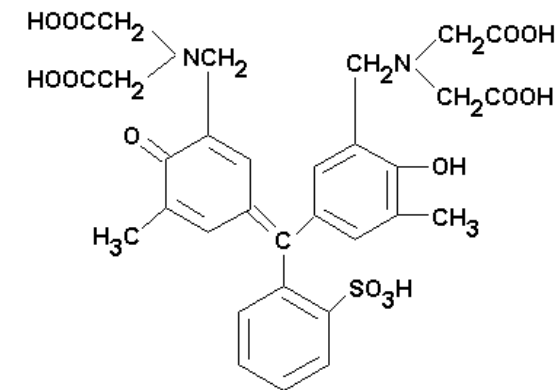
$V(Y)$ – přidáný objem odměrného roztoku

$$pM = -\log [M]$$

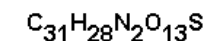
$$pM = f(V)$$

Indikace bodu ekvivalence

- Metalochromní indikátory (vizuálně, fotometricky)
- Tvorba komplexu: $M + \text{Ind} \rightleftharpoons \text{MInd}; \text{MInd} + Y \longrightarrow \text{MY} + \text{Ind}$
- Potenciometricky (iontově selektivní elektrody)



Xylenolová oranž

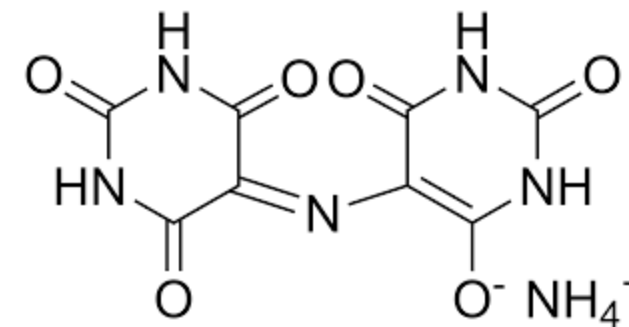


Metalochromní indikátory – zpravidla slabé kyseliny nebo báze tvořící komplex s příslušným kationtem, přičemž zbarvení komplexu se liší od zbarvení volného indikátoru (za daných experimentálních podmínek)



Příklady metalochromních indikátorů

| Indikátor | Změna zbarvení | Příklad analytu |
|-------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Murexid | modrofialová → červená | Ca ²⁺ |
| Eriochromčern T | modrá → červená | Mg ²⁺ , Zn ²⁺ |
| Pyrokatech.violeť | žlutá → modrá | Bi ³⁺ , Ni ²⁺ |

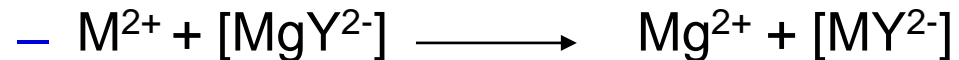


murexid

Typy chelatometrických titrací

- Přímá titrace

- Vytěšňovací titrace (MgY^{2-} , ZnY^{2-})



- Pro stanovení kovů, pro něž není dostupný vhodný indikátor

- Zpětná titrace (retitrace)

- Známý nadbytek chelatonu se stanoví titrací odměrným roztokem hořečnaté nebo zinečnaté soli

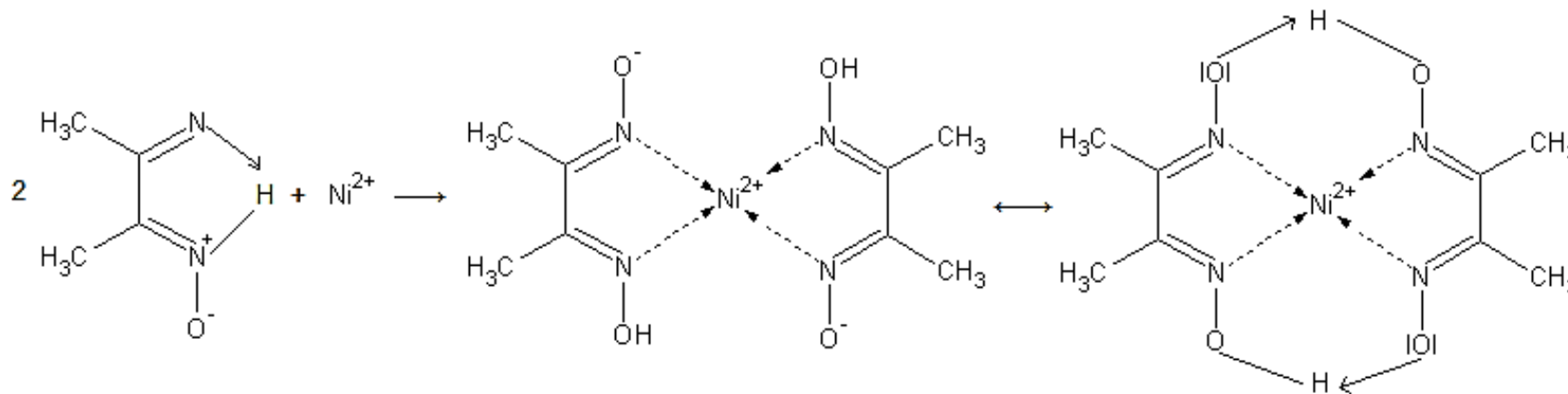
- Pro kovy, které netvoří vhodné indikátorové komplexy (Al^{3+}), nebo kdy reakce probíhá příliš pomalu (Co^{3+} , Cr^{3+})

Příklady chelatometrických stanovení

- Stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+} vedle sebe v jednom vzorku („tvrdost vody“)
- 1. série: Ca + Mg na eriochromčern T ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ = Schwarzenbachovův pufr)
- Změna barvy roztoku z vínově červená na modrou
- Odečtená spotřeba odpovídá celkovému množství Ca^{2+} a Mg^{2+} soli
- 2. série: selektivně Ca^{2+} na fluorexon/murexid
- Přídavek 1M NaOH
- Růžově červenou suspenzi titrujeme odměrným roztokem EDTA do modrofialového zbarvení
- Příslušná spotřeba odpovídá Ca^{2+} obsahu iontů

Příklady chelatometrických stanovení

- Diacetyldioxim (dimethylglyoxim, **ČUGAJEVOVO ČINIDLO**)
- Sráží z amoniakálního nebo octanového prostředí červenou sraženinu, rozpustnou v kyselinách, nerozpustnou ve zředěném amoniaku



- Další využití: tzv. maskování = např. kyanidy pro stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+} v přítomnosti interferujících iontů

Merkurimetrie

- Reakce Hg^{2+} s anionty za tvorby rozpustných, ale málo disociovaných rtuťnatých sloučenin s Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^-
- Odměrný roztok: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$
- Standardizace na NaCl
- Indikátor – difenylkarbazid (tvorba fialových komplexů se rtuťnatými ionty), nitroprussid sodný
- Stechiometrie 1:2

MUNI PED

Srážecí titrace



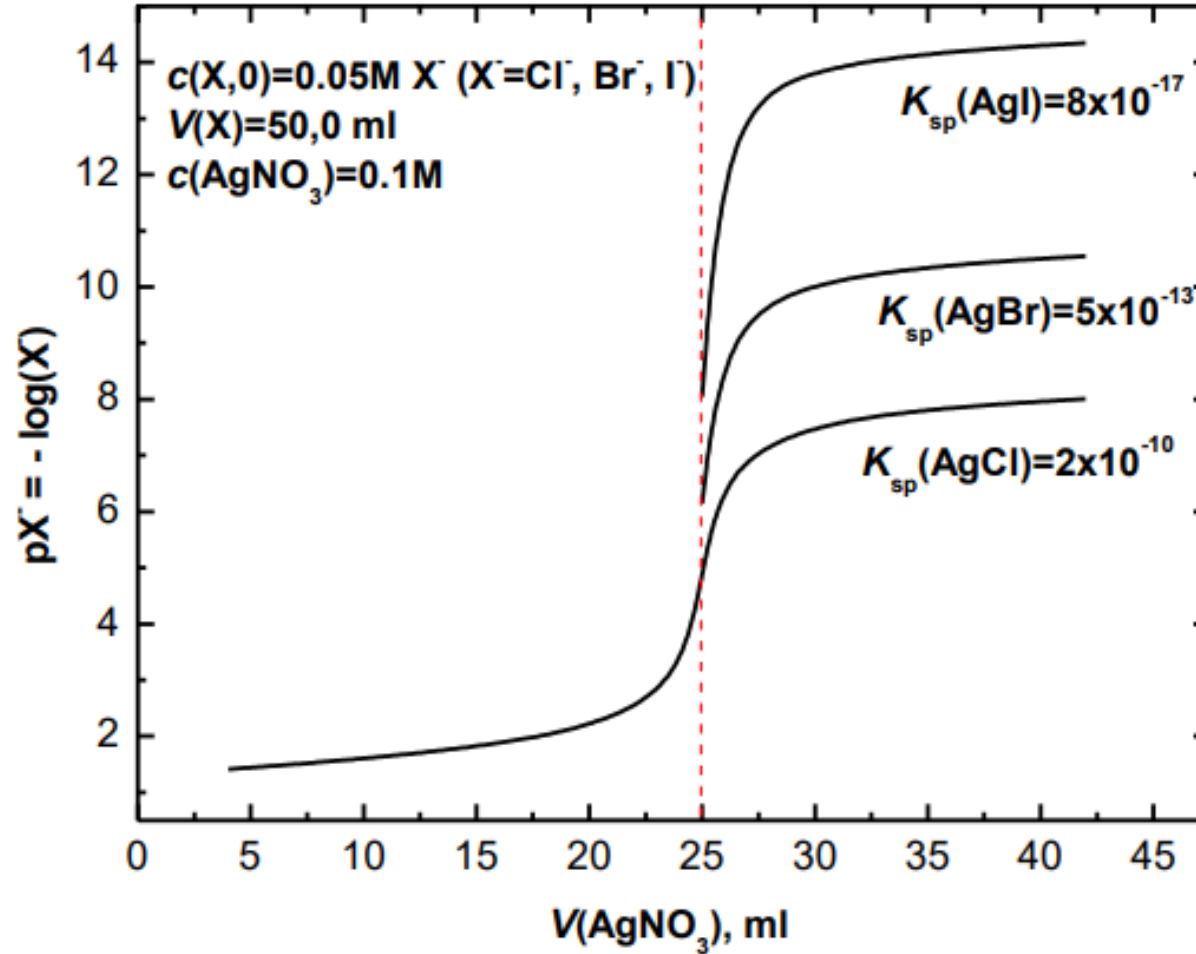
Argentometrie

- Odměrný roztok: AgNO₃ (0,01 – 0,1 mol/l), tmavá lahev
- Nebo odměrný roztok halogenidů (NaCl, KSCN) – vznikají nerozpustné stříbrné soli

- Příprava roztoku o přesné látkové koncentraci: rozpuštění Ag v HNO₃
- Příprava roztoku o určené látkové koncentraci: roztok z pevného AgNO₃ a poté standardizace na NaCl

- V praxi pro stanovení Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻
- Stechiometrie 1:1

Argentometrie – titrační křivky



Indikace bodu ekvivalence

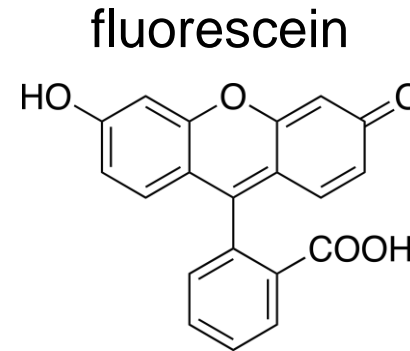
– Potenciometrie

– Stanovení chloridů podle **Mohra** – použití **chromanu draselného** (první přebytek stříbrných iontů vytvoří hnědočervenou sraženinu AgCrO_4)

– Titrace podle **Fajanse** – použití **adsorpčních indikátorů** (např. fluorescein, žlutozelená barva)
– trifenylmethanová barviva s vlastnostmi sl. org. kyseliny (nesou záporný náboj) – tvorba koloidních částic AgX před dosažením BE (žlutozelená barva titrovaného roztoku)

– Titrace podle **Volharda** – stříbrné ionty jsou analytem, titrace odměrným roztokem NH_4SCN , indikátorem je roztok **železité soli** – vzniká červený komplex

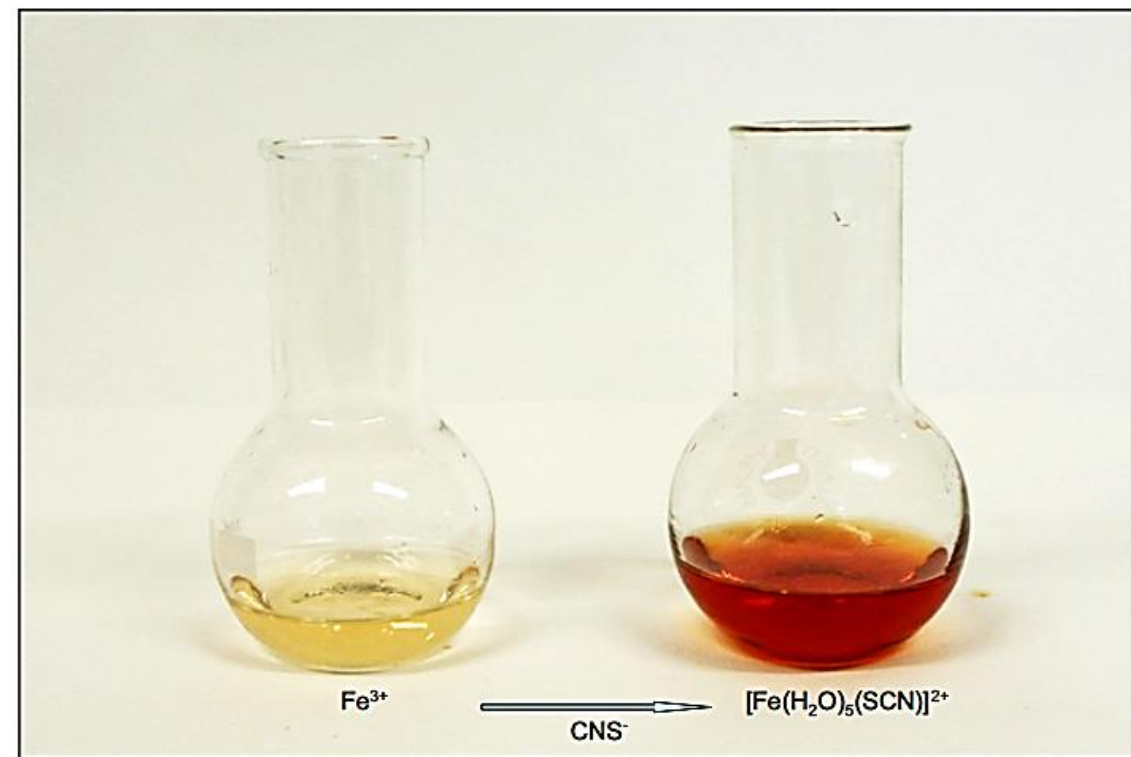
– $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \longrightarrow \text{AgSCN (s)}$



Indikace bodu ekvivalence



Indikace podle Mohra



Indikace podle Volharda

Indikace bodu ekvivalence



Indikace podle Fajanse

MUNI PED

Oxidačně – redukční (redox) titrace

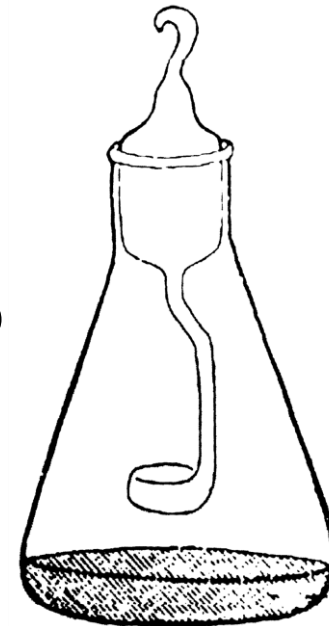


Oxidačně-redukční reakce

- Stechiometrický, rychlý, kvantitativní průběh, velká selektivita
- Přenos elektronů mezi analytem a titračním činidlem přímo v roztoku
- Stanovení ethanolu v biologickém materiálu (v krvi či moči)
- Metoda využívá 3 oxidačně-redukční reakce:
 - $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 16 \text{H}^+ \longrightarrow 4 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{CH}_3\text{COOH} + 11 \text{H}_2\text{O}$
 - $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + 14 \text{H}^+ \longrightarrow 4 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$
 - $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



Erik Widmark
(1899 -1945)



Oxidačně-redukční rovnováhy



oxidační činidlo



redukční činidlo



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

standardní elektrodový potenciál

Př. $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0,799 \text{ V}$

Př. $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,377 \text{ V}$

elektrodový potenciál

Nernst – Patersova rovnice

Indikace bodu ekvivalence

– Oxidačně-redukční (redoxní) indikátory – oxidovaná forma Ind_{ox} má jiné zbarvení než redukovaná forma Ind_{red}

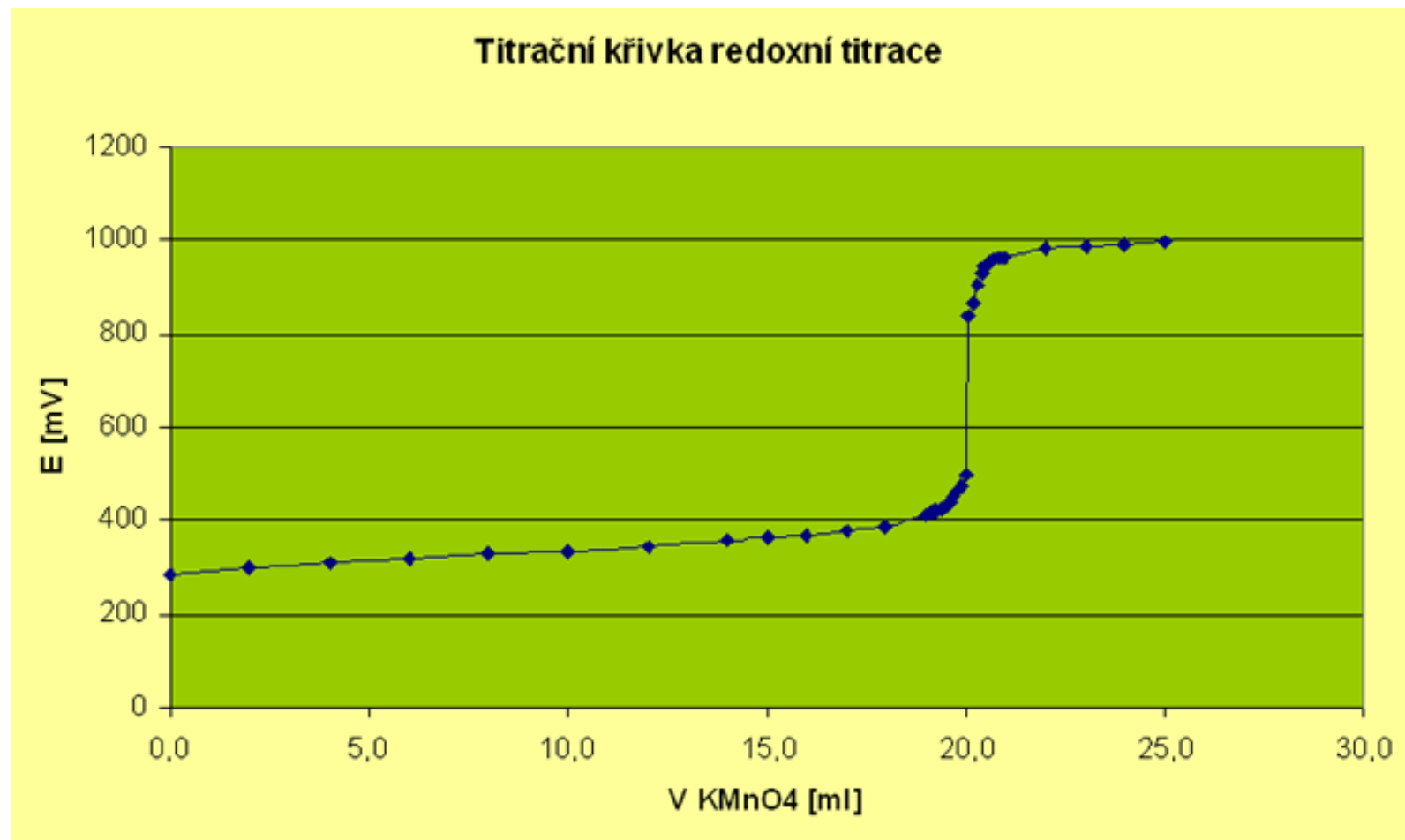
– $\text{Ind}_{\text{ox}} + n e^- \rightleftharpoons \text{Ind}_{\text{red}}$ Barevná změna: $\Delta E \approx E_{\text{Ind}}^0 \pm 0,059 / z$

– Deriváty difenylaminu, azobarviva, trifenylmethanová barviva

– Indikátory

- vratné (difenylamin)
- nevratné (methylčerveň, methyloranž)
- specifické (v jodometrii roztok škrobu, roztok thiokyanatanu s Fe^{3+} $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{3-}$)

Titrační křivka



Pomocná oxidační a redukční činidla

- Požadavek, aby byl analyt v jediném oxidačním stavu



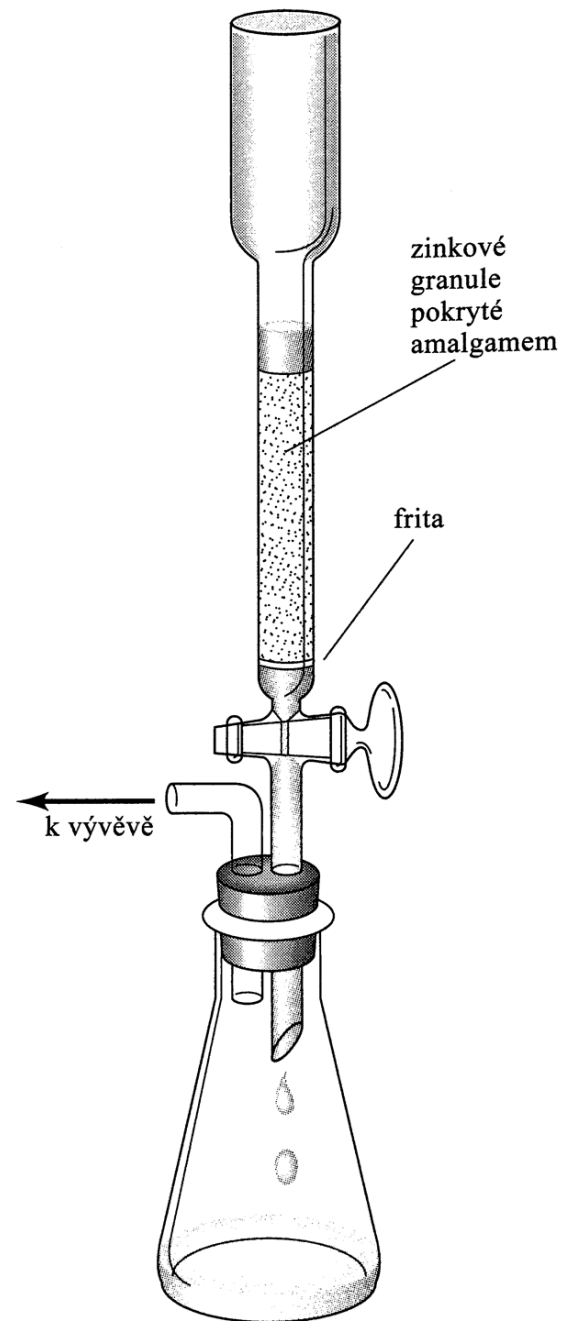
- Nutné změny oxidačních stavů daného analytu
- př. rozpouštění vzorku obsahujícího železo v kyselině – výsledný roztok obsahuje Fe^{2+} a Fe^{3+}
 - > při titraci oxidačním činidlem se musí převést veškeré železo do ox. stavu +2
 - > při titraci redukčním činidlem se musí převést veškeré železo do ox. stavu +3

Pomocná redukční činidla

- Předběžná redukce analytů – vhodné kovy v elementárním stavu (Zn, Al, Pb, Ni, Cu a Ag), kde z roztoku je lze odstranit mechanicky
- Reduktor – do svislé skleněné trubice se umístí jemné kousky příslušného kovu a nechá se jí protékat roztok vzorku působením gravitace, či za odsávání vývěvou
- Náplň reduktoru postačí pro stovky použití

- **Janesův reduktor:**
 - Průměr trubice = 2 cm
 - Výška trubice = 40 až 50 cm
 - Náplň trubice = amalgámový zinek
 - $2 \text{ Zn(s)} + \text{HgCl}_2 \text{ (10\% roztok)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Zn(Hg)(s)}$
 - $\text{Zn(Hg)(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2 \text{ e}^- \quad E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,801 \text{ V}$

Janesův reduktor



Pomocná redukční činidla

– Waldenův reduktor:

- Skleněná trubice naplněna granulovaným kovovým stříbrem, kdy za přítomnosti chloridových nebo jiných iontů \longrightarrow málo rozpustná sůl
- $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$ $E^0(\text{AgCl/Ag}) = + 0,222 \text{ V}$
- Povlak chloridu stříbrného na povrchu kovového stříbra periodicky odstraněn ponořením zinkové tyčinky (obrácený děj)

Pomocná oxidační činidla

– Bismutičnan sodný

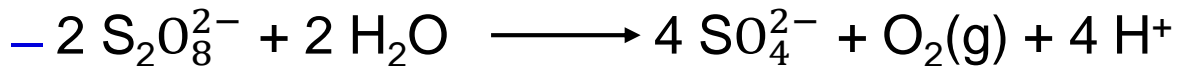
– Převádí např. manganaté ionty kvantitativně na manganistan

– Výhodou je, že je málo rozpustný

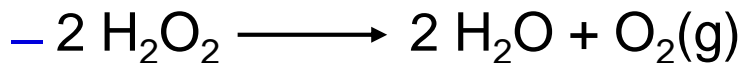
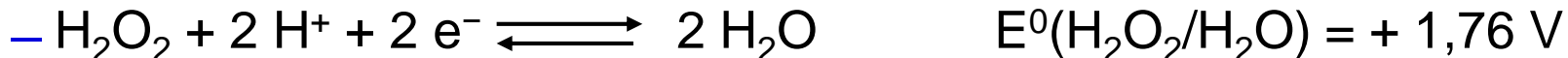


– Peroxodisíran amonný

– Oxiduje Cr^{3+} na $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; Ce^{3+} na Ce^{4+} a Mn^{2+} na MnO_4^-



– Peroxidy sodíku a vodíku



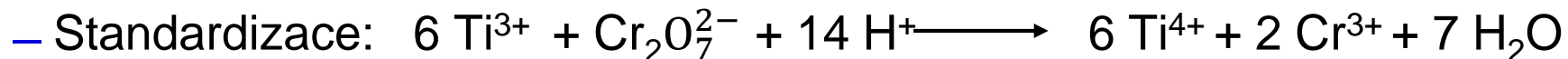
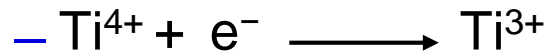
Redukční činidla v odměrné analýze

– Reduktometrie

– Nevýhoda – odměrné roztoky většiny redukčních činidel jeví tendenci snadno se oxidovat

– Titanometrie

– Odměrný roztok: TiCl_3 nebo $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$; $c = 0,05 - 1 \text{ mol/l}$



– Indikace BE: potenciometricky
methylenová modř

Oxidační činidla v odměrné analýze

– Oxidimetrie

– Manganometrie

– Odměrný roztok: KMnO_4 , $c = 0,002 - 0,1 \text{ mol/l}$, tmavé lahve



– Standardizace: dihydrát kyseliny šťavelové, oxid arsenitý nebo Mohrova sůl



– Indikace BE: autoindikace

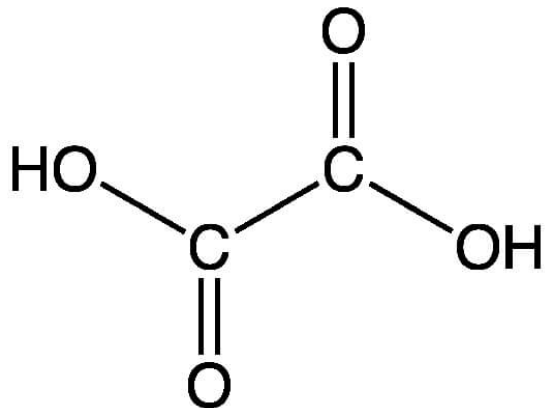


Oxidační činidla v odměrné analýze

– Oxidimetrie

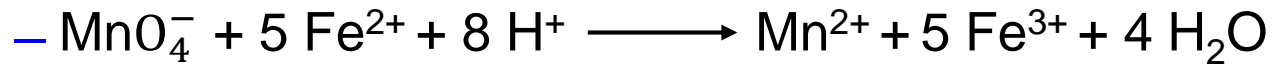
– Manganometrie

– Standardizace (stanovení titru)



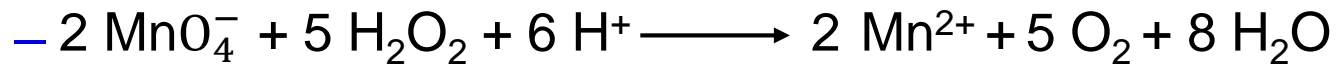
Použití oxidačních činidel v odměrné analýze

– Stanovení železa



surové železo

– Stanovení peroxidu vodíku



Oxidační činidla v odměrné analýze

– Oxidimetrie

– Dichromátometrie

– Odměrný roztok: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $c = 0,002 - 0,1 \text{ mol/l}$



– Standardizace: není potřeba, roztoky stálé

– Indikace BE: difenylaminsulfonan sodný

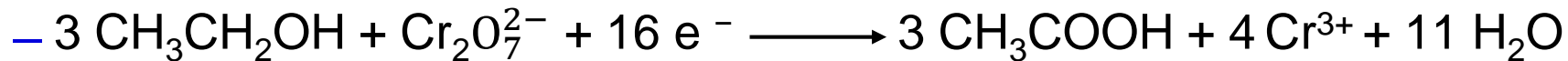
Použití oxidačních činidel v odměrné analýze

– Stanovení železa v surovém stavu



– Po rozkladu vzorku následuje redukce iontů Fe^{3+} chloridem cínatým na Fe^{2+}

– Stanovení alkoholů



– Chemická spotřeba kyslíku

– Množství kyslíku, které se za přesně vymezených podmínek spotřebuje na oxidaci organických látek ve vodě silným oxidačním činidlem ($CHSK_{Mn}$; $CHSK_{Cr}$)

– Udává se v kyslíkových ekvivalentech mg/l (limity pro pitnou vodu: 3 mg/l jako CHSK)

CHSK_{Mn}
chemická
spotřeba kyslíku
manganistanem

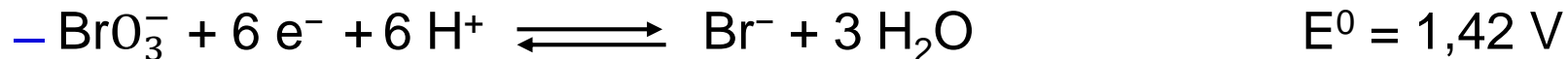


Oxidační činidla v odměrné analýze

– Oxidimetrie

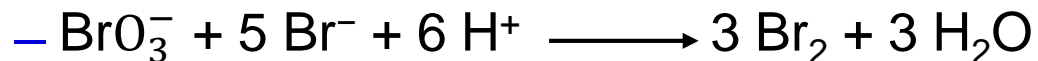
– Bromatometrie

– Odměrný roztok: KBrO_3 , $c = 0,002 - 0,1 \text{ mol/l}$



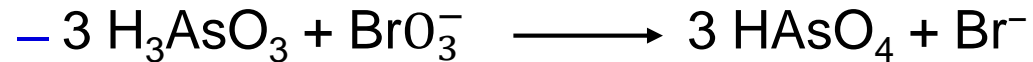
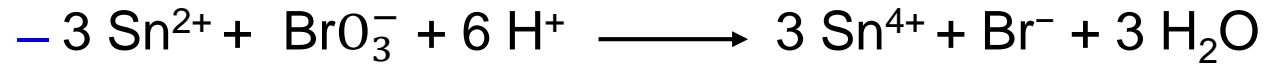
– Standardizace: není potřeba

– Indikace BE: uvolnění bromu, potenciometricky



Použití oxidačních činidel v odměrné analýze

– Stanovení cínatých nebo arsenitých sloučenin



– Stanovení organických látek

– Substituční nebo adiční reakce s bromem

– Stanovení BE: první nespotřebovaný přebytek bromu

Oxidační činidla v odměrné analýze

– Oxidimetrie

– Jodometrie

- Titrace, kdy stanovujeme **redukovadla** titrací **odměrným roztokem jodu**
- Titrace, kdy stanovujeme **oxidovadla** pomocí **přebytku jodidu** a **uvolněné množství jodu** se stanoví **titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného**
- Odměrný roztok: jod v roztoku jodidu draselného, $c = 0,01 - 0,1 \text{ mol/l}$



– Standardizace: thiosíran sodný



Oxidační činidla v odměrné analýze

- Indikace BE: škrobový maz
- Standardizace roztoku thiosíranu sodného: dichroman draselný, bromičnan draselný
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 9 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{I}_3^- + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{BrO}_3^- + 9 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Br}^- + 3 \text{I}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
- Indikace BE: škrobový maz (se zředěným roztokem jodu vytváří modrou sloučeninu)
- V BE se roztok odbarví

Použití oxidačních činidel v odměrné analýze

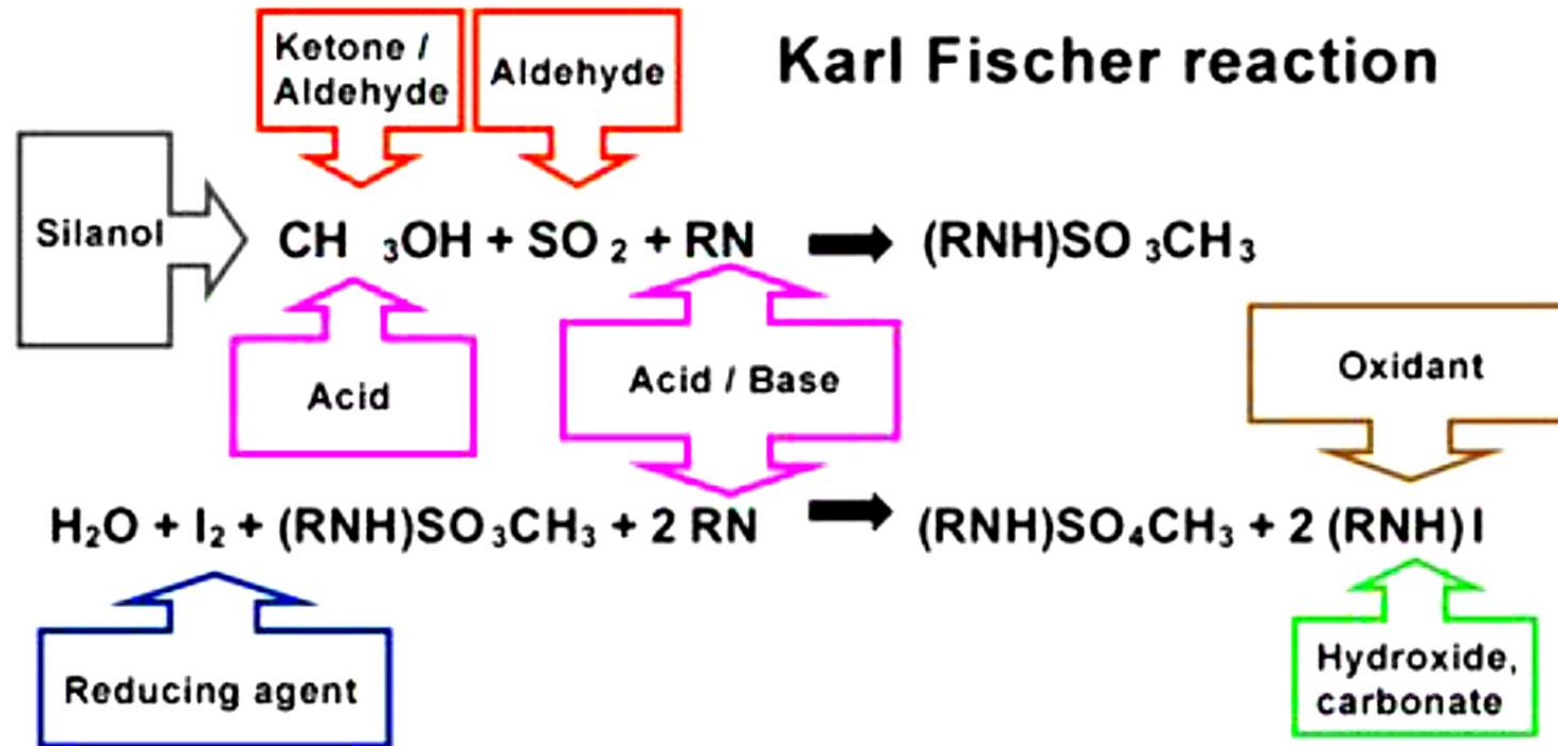
=



Karl Fischer (1901 – 1958)

- Stanovení oxidovadel
- Ke vzorku se přidá přebytek jodidu draselného a vzniklý jod se titruje odměrným roztokem thiosíranu
- Příklad: BrO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Br_2 , Cl_2 , aj.
- Stanovení vody v organických i anorganických vzorcích metodou Karla Fischera

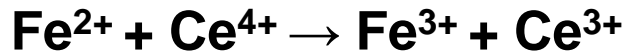
Stanovení vody podle Karl Fischera



Příklad

- Uvažujme redoxní titraci 50,00 ml roztoku železnatých iontů, V_0 (Fe^{2+}), o koncentraci $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{Fe}^{2+})$, odměrným roztokem ceričitých iontů o koncentraci $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$, (Ce^{4+}), v prostředí $0,5\text{M-H}_2\text{SO}_4$.

Postup:



analyt: železnaté ionty; odměrný roztok: ceričitá sůl

$E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_{\text{system}}$ (reakce je rychlá a reverzibilní, systém je po celou dobu titrace v rovnováze a proto potenciály obou poločlanků jsou vždy identické a rovné **potenciálu systému E_{system}**

Hodnota E_{system} se vypočítá z hodnot standardních potenciálů a změn koncentrací složek systému během titrace

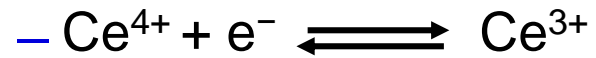
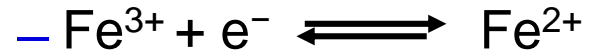
Příklad

- Uvažujme redoxní titraci 50,00 ml roztoku železnatých iontů, V_0 (Fe^{2+}), o koncentraci $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{Fe}^{2+})$, odměrným roztokem ceričitých iontů o koncentraci $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$, (Ce^{4+}), v prostředí $0,5\text{M-H}_2\text{SO}_4$.

Postup:

- Před BE – výpočet $E_{\text{systém}}$ s použitím Nernstovy rovnice pro analyt
- V BE – poměry koncentrací obou páru odpovídají chemické rovnováze (elektrodové potenciály obou účastníků se poloreakcí jsou identické)
- Za BE – výpočet $E_{\text{systém}}$ s použitím Nernstovy rovnice pro titrační činidlo

Řešení

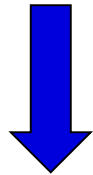


– $E^f(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68$ (v 0,5M- H_2SO_4) redukční potenciál – dle konvence IUPAC

– $E^f(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44$ (v 0,5M- H_2SO_4) redukční potenciál – dle konvence IUPAC

Řešení

- a) Potenciál systému na počátku titrace
- Před zahájením přidávání titračního činidla je v titrační baňce **pouze V_0 (Fe^{2+}) vzorku o koncentraci $c(\text{Fe}^{2+})$**
- Teoreticky neobsahuje žádné ionty Fe^{3+}



- Není možné dosazení do Nernstovy rovnice (matematicky nepřípustné dělení nulou)

Řešení

– b) Potenciál systému po přidání objemu titračního činidla $V_1(\text{Ce}^{4+}) = 5 \text{ ml}$

– Probíhá reakce: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

$$- [\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_r(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0(\text{Fe}^{2+}) - c_r(\text{Ce}^{4+}) \cdot V_1(\text{Ce}^{4+})}{V_0(\text{Fe}^{2+}) + V_1(\text{Ce}^{4+})}$$

$$- [\text{Fe}^{3+}] = \frac{c_r(\text{Ce}^{4+}) \cdot V_1(\text{Ce}^{4+})}{V_0(\text{Fe}^{2+}) + V_1(\text{Ce}^{4+})}$$

$$- E_{\text{system}} = E^f(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$- E_{\text{system}} = E^f(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0,0592}{1} \log \frac{c_r(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0(\text{Fe}^{2+}) - c_r(\text{Ce}^{4+}) \cdot V_1(\text{Ce}^{4+})}{V_0(\text{Fe}^{2+}) + V_1(\text{Ce}^{4+})}$$

$$- E_{\text{system}} = 0,68 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,0500 \cdot 0,05000 - 0,1000 \cdot 0,00500}{0,005 + 0,00500} = \underline{\underline{0,64 \text{ V}}}$$

Řešení

– c) Potenciál systému v BE

$$- E_{\text{ekv}} = \frac{E^{\text{f}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + E^{\text{f}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{2}$$

$$- E_{\text{ekv}} = \frac{1,44 \text{ V} + 0,68 \text{ V}}{2} = \underline{\underline{1,06 \text{ V}}}$$

Řešení

– d) Potenciál systému po přidání objemu titračního činidla $V_2(\text{Ce}^{4+}) = 25,10 \text{ ml}$

$$- [\text{Ce}^{3+}] = \frac{c_r(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0(\text{Fe}^{2+})}{V_0(\text{Fe}^{2+}) + V_2(\text{Ce}^{4+})}$$

$$- [\text{Ce}^{4+}] = \frac{c_r(\text{Ce}^{4+}) \cdot V_2(\text{Ce}^{4+}) - c_r(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0(\text{Fe}^{2+})}{V_0(\text{Fe}^{2+}) + V_2(\text{Ce}^{4+})}$$

$$- E_{\text{systém}} = E^f(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$- E_{\text{systém}} = E^f(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - \frac{0,0592}{1} \log \frac{c_r(\text{Fe}^{2+}) + V_0(\text{Fe}^{2+})}{c_r(\text{Ce}^{4+}) \cdot V_2(\text{Ce}^{4+}) - c_r(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0(\text{Fe}^{2+})}$$

$$- E_{\text{systém}} = 1,44 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,0500 \cdot 0,05000}{0,1000 \cdot 0,02510 - 0,0500 \cdot 0,05000} = \underline{\underline{1,58 \text{ V}}}$$

Použitá literatura

- Crouch S., Skoog D., Holler F., West M., Fundamentals of Analytical Chemistry. United States, 2013. 1072 s.
- Záruba K. a kolektiv., Analytická chemie (1.díl). VŠCHT Praha, 2016. 224 s.
- Holzbecher, Z. a Churáček J., Analytická chemie. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 663 s.
- Zýka J., Analytická příručka. 4. upr. vyd. Praha: SNTL, Nakladatelství technické literatury, 1988. 831 s.
- Klouda, P., Moderní analytické metody. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava 2003. 132 s.
- Okáč A., Analytická chemie kvalitativní, Academia, Praha 1966.
- Dostál V., Šimek J., Důkaz některých anorganických iontů vybranými analytickými reakcemi, Skripta UP Olomouc, 2. upr. a dopl. vyd. Olomouc 2000. 76 s.
- Jančářová I., Jančář L., Analytická chemie. MZLU Brno, 2003, 195s.