

# ODMĚRNÁ ANALÝZA

Odměrná = volumetrická = titrační analýza  
odměňuje se V titračního činidla (spotřebado tzv. ekvivalenčního bodu).



B - titrační činidlo, A - titrovaná látka

Určení ekvivalenčního bodu  $\left\{ \begin{array}{l} \text{vizuálně (indikátory) subj. m.} \\ \text{instrumentálně (měřena veličina, tyž. - chem. met.) obj. m.} \end{array} \right.$

reakce musí být rychlé (ustalování rovnováhy)

Typy reakcí  $\Rightarrow$  dělení odm. metod:

metody založené na:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{kombinaci iontů (1)} \\ \text{přenosu elektronů (2)} \end{array} \right.$

(1) - neutralizační analýza (titrace)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{acidimetrie (kyselina)} \\ \text{alkalimetrie (baze)} \end{array} \right.$

- srážecí titrace - argentometrie ( $\text{Ag}^+$ )

- komplexometrické titrace - chelatometrie ( $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ )  
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{merkuriometrie (Hg}^{2+}\text{)} \end{array} \right.$

(2) - oxidimetrické t.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{manganometrie (MnO}_4^-) \\ \text{cerimetrie (Ce}^{4+}\text{)} \\ \text{dichromatometrie (Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{)} \\ \text{bromatometrie (BrO}_3^-) \\ \text{jodometrie (I}_2\text{)} \end{array} \right.$

- ② reduktometrické titrace <sup>-2-</sup>
  - titanometrie ( $Ti^{3+}$ )
  - chromometrie ( $Cr^{2+}$ )
  - iodometrie ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ )

## ODMĚRNÉ NÁDOBI

- odm. válce (ČSN 704117, 704118) na vylití
- odm. banky (ČSN 704106) na dolití
- pipety (ČSN 704119, 704120) na vylití (15 sekund)
  - dělené nevyfukujeme!!
  - nedělené
  - automatické (spístem) (mikropipety)
- byřety (ČSN 704130) - na vylití (30-60 sekund)
  - paralaktická chyba, kalibrace od nul

## Kalibrace odměrného nádobí

objem kalibrován při 20°C. Při jiné teplotě korekce změna koncentrace  $\rho$  je  $\pm 0,02\%$  rel. při  $\Delta t = \pm 1^\circ C$

Roztažnost skla

$$\alpha = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ [cm}^3 \cdot K^{-1}\text{]}$$

$$V_{t_2} = V_{t_1} [1 + \alpha \cdot (t_2 - t_1)]$$

$$V_t = V_{20} [1 + \alpha \cdot (t - 20)]$$

KS - Kavalierův zákon

## Kontrolní kalibrace - pro přesná stanovení

Postup: Za dané teploty a atm. tlaku v laboratoři zjistíme vážením hmotnost  $H_2O$ , potřebné k naplnění nádoby po značku nebo k vyprázdnění nádoby. Tuto skutečnou hmotnost srovnáme s tabulkovou hodnotou

Tabulková hodnota - udává v závislosti na teplotě hmotnost vody, vymezující při 20°C a 760 torr objem  $1000 \text{ cm}^3$ . Údaj zahrnuje:

- korekci na roztažnost vody s teplotou
- korekci na vtlak vzduchu (baňka, závaží)
- hustota vzduchu korig. na teplotu a obsah  $\text{H}_2\text{O}$  par ( $50\%$ )
- korekci na roztažnost skla s teplotou

Tab. hodnota platí při 760 torr a stejně teplotě vody a vzduchu. Liší-li se tlak a tepl.  $\text{H}_2\text{O}$  a vzduchu, uplatní se korekce:

$$\Delta V = m \left[ (760,0 - p) \cdot 1,4 + \left( t_{\text{vz}} - t_{\text{H}_2\text{O}} \right) \cdot 4 \right] \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^3\text{]}$$

Příklad: Jaký objem má baňka (odměrná) na  $250 \text{ cm}^3$  při norm. teplotě ( $20^\circ\text{C}$ ), váží-li voda ( $17^\circ\text{C}$ ) v baňce na plnění po značku 249,12g. Teplota vzduchu  $21^\circ\text{C}$ , barometrický tlak je  $771 \text{ torr}$ .

Řešení:

Tabulky: udávají, že k vymezení  $V = 250 \text{ cm}^3$  při  $20^\circ\text{C}$  je třeba odvážit  $997,631/4 = 249,408 \text{ g}$  vody  $17^\circ\text{C}$  teple při téže teplotě vzduchu a při tlaku  $760 \text{ torr}$ . Korekce na teplotu vzduchu a tlak je:

$$\Delta V = 249,408 \left[ (760 - 771) \cdot 1,4 + (21 - 17) \cdot 4 \right] \cdot 10^{-6} =$$

$$= \underline{1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3} - \text{zanedbatelné}$$

Pro vymezení správného objemu v odměrce by měla voda mít hmotnost -----  $249,41 \text{ g}$  -----  $250 \text{ cm}^3$

Vážením bylo zjištěno -----  $249,12 \text{ g}$  -----  $x \text{ cm}^3$

$$\Delta = - 0,29 \text{ g} \approx 0,29 \text{ cm}^3$$

Objem skutečný baňky při  $20^\circ\text{C}$  je  $250 - 0,29 = \underline{249,71 \text{ cm}^3}$

# Jak jsou vypočteny hodnoty $m$ pro kalibraci odměrných nádob v tabulkách?

50% vlhkost

Příklad: Vypočítejte, kolik  $H_2O$  by bylo třeba navážít za tlaku 760 torr při teplotě vody i vzduchu 23°C aby vymezila při 20°C a tlaku 760 torr objem 1000 cm<sup>3</sup>?

## Postup řešení:

1) Vypočíte se hmotnost 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Z tabulek =>

$$\rho_{H_2O} (23^\circ C) = 0,997533 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \Rightarrow m_1 = \underline{\underline{997,533 \text{ g}}}$$

2) Zjistíme, jaké hodnoty mosazného závaží je třeba použít pro odvážení 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O 23°C teple na vzduchu. Prázdnou baňku vytváříme, naplníme vodou a závažíme. DLE ARCHIMEDOVA ZÁKONA platí

$$\underline{\underline{m_1 - \rho_{vz} \cdot 1000 = m_2 - \rho_{vz} \cdot \frac{m_2}{\rho_z}}} \quad \left| \begin{array}{l} \rho_z = 8,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \text{mosaz} \end{array} \right.$$

Hustota suchého vzduchu při 23°C z tabulek:  $1,19227 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Tenzí vodní páry při 23°C je 21,086 torr. Při 50%-ní vlhkosti je poloviční  $\sim 10,534 \text{ torr}$ . Parciální tlak suchého vzduchu je  $760 - 10,534 = 749,466 \text{ torr}$ .

$$\rho_{vz} (749) = \rho_{vz} (760) \cdot \frac{749,466}{760} = \underline{\underline{1,17574 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}}$$

Z tabulek: Hmotnost nasyc. vodní páry v 1 cm<sup>3</sup> při 23°C je  $2,062 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ . 50%-ní vlhkost =>  $\frac{1}{2}$  tj.  $1,032 \cdot 10^{-5} \text{ g}$  =>  
 $\rho_{vz} (23^\circ, 50\% \text{ vlh.}, 760 \text{ torr}) = (1,17574 \cdot 10^{-3} + 1,032 \cdot 10^{-5}) \text{ g/cm}^3 = \rho_{vz} = \underline{\underline{1,1860 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}}$

5

Nyní spočítáme  $m_2$

$$m_2 = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(23^\circ) \cdot 1000 - \rho_{\text{vz}} \cdot 1000}{1 - \rho_{\text{vz}} / \rho_{\text{z}}} = \frac{997,533 - 1000 \cdot 1,186 \cdot 10^{-3}}{1 - 1,186 \cdot 10^{-3} / 1,4} =$$

$$= \underline{996,508\text{g}}$$

je třeba na vyvážení  $1000\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  při  $23^\circ\text{C}$ .

3. Bůjka  $1000\text{cm}^3 (20^\circ\text{C})$  má při  $(23^\circ\text{C})$  objem díky roztaženosti skla:

$$V_{23} = V_{20} [1 + \alpha (t - 20)] =$$

$$= 1000 [1 + 2,65 \cdot 10^{-5} \cdot (23 - 20)] = \underline{1000,080\text{cm}^3} \Rightarrow$$

k hodnotě  $m_2$  je třeba přidat  $\Delta m = 0,080 \cdot 0,99753 =$   
 $= 0,080\text{g} \Rightarrow m = m_2 + \Delta m = \underline{996,588\text{g}}$ .

Výsledek:  $1000\text{cm}^3$  při  $20^\circ\text{C}$  a  $760\text{torr}$  odpovídá

$996,588\text{g} \text{H}_2\text{O}$   $23^\circ\text{C}$  teple, odvážené při  $23^\circ\text{C}$ , tlaku atmosférickém  $760\text{torr}$  a vlhkosti vzduchu  $50\%$ .

## PŘÍPRAVA ROZTOKU O DANÉ KONCENTRACI

- 1) Navážení (hod. sklo, zábrus. váž., lodička)
- 2) Kvantitativní převod do odměrné bůjky po rozpouštění v kádince (po tyčince, nálerkou, nepotříšnit zábrus)
- 3) Temperace bůjky a roztoku, promíchání (obj. kontrakce)
- 4) Doplnění po značku
- 5) Promíchání
- 6) Převod roztoku do zásobní lahve

## PIPETOVÁNÍ<sup>-6-</sup>

- 1) Nasajeme do čisté pipety roztok (standard, vzorek)  
Opláchneme vnitřní stěny pipety a vypustíme roztok do odpadu (nevracíme)
- 2) Do propláchnuté pipety nasajeme roztok nad značku, osušíme konec pipety filtr. pap., nastavíme meniskus na značku, zasuneme pipetu do nádoby (baňka, odměrka) tak, aby se špičkou dotýkala stěny kačičky.
- 3) Nechááme volně vytéci, počkáme 15-20 sekund a konec pip. otřeme o stěnu nád. Nevyfukujeme!
- 4) Nakonec pip. vyplách. dest.  $H_2O$  a dáme do stojáku

## TITROVÁNÍ

- 1) Byreta se plní nálevkou 2cm nad nulovou značku
- 2) Po odložení nálevky se kohoutem nebo tlačítkem odpustí.
- 3) Vzorek do titr. baňky, indikátor, činidla.
- 4) Kličááme kruživými pohyby levou rukou, pravou regulujeme přid. titr. činidlo.
- 5) Před koncem titrace opláchneme stěny titr. baňky vodou ze stříčky a po kapkách dotitrujeme.
- 6) Počkáme 20-30 sekund (stékaří 0-u) a odečteme spotřebu. Odhadujeme setiny ml.
- 7) Opakujeme s alikvotními 0-y 2x až 3x (většinou titraci činidla už přidáme rychle, pomalu dotitrujeme).
- 8) Vypočteme střední spotřebu a z ní výsledek analýzy

## KONCENTRACE ROZTOKŮ

Obsah látky v roztoku: SI od 1.1.1980, ČSN 011300:

- v jednotkách látkového množství [mol], [mmol]
- v koncentraci:
  - látkové: [mol·dm<sup>-3</sup>] ~ M [mol·l<sup>-1</sup>]
  - hmotnostní: [g·l<sup>-1</sup>], [g·dm<sup>-3</sup>], [mg·l<sup>-1</sup>]
  - objemové: [l·l<sup>-1</sup>], [dm·dm<sup>-3</sup>]
- pomocí zlomků:
  - látkových: [mol·mol<sup>-1</sup>] ⇒ bezroz.
  - hmotnostních: [kg·kg<sup>-1</sup>] ⇒ bezroz., x100 = [%]
  - objemových: [dm<sup>3</sup>·dm<sup>-3</sup>] ⇒ bezroz., x100 = [%]

Definice látkového množství: **1 MOL** - takový počet

elementárních částic, jako je počet C-atomů v 0,012 kg nuklidu <sup>12</sup><sub>6</sub>C.

Elementární částice: atom, molekula, ion, elektron, zlomek molekuly, atomu, iontu který odpovídá 1 elektronu nebo H (chemický ekvivalent) také násobek.....

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

např.: 1 mol (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/12), 1 mol (2CN<sup>-</sup>), 1 mol (Fe<sup>3+</sup>/3)

Jednotkové látkové množství má extenzivní vlastnosti:

1 mol má: molekulární hmotnost - číselně = rel. mol. hm.

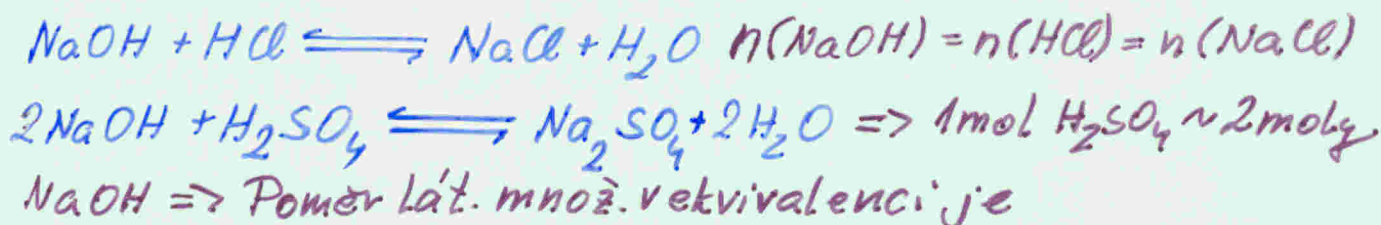
zápis:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol} \cong 98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4$

molekulární objem  $M/\rho = V_m \text{ (dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

$V_m(\text{H}_2\text{O}), 25^\circ\text{C}$ , je  $18,07 \text{ cm}^3$ .

náboj (1 mol iontů  $\text{Cu}^{2+} \sim 1,93 \cdot 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

## Poměry látkových množství v ekvivalenci



$$\underline{n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 : 1}$$

z.j.  $\underline{n(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)}$

nebo také:  $n$  molů  $\text{NaOH} \sim n$  molů chem. ekvivalentů  
 $(\text{H}_2\text{SO}_4 / 2) \sim$  ekvivalentů 1 molů  $\text{H}^+$   
 $\underline{n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4 / 2)}$

**milimol  $\sim$  mmol** - při titracích (vhodnější množství)

1000 ml 0,1M HCl  $\sim$  0,1 mol HCl  $\Rightarrow$  1 ml obsahuje 0,1 mmol

Látkové množství v mmol v daném objemu je pak rovno

$$c_A (\text{mmol} \cdot \text{ml}^{-1}) \cdot V (\text{ml}) = n_A (\text{mmol})$$

## Výpočet změny konc. látky při reakci

$$\underline{c = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_1 - n_2}{V_1 + V_2}}$$

Příklad: 100 ml 0,1M HCl + 90 ml 0,1M NaOH;  $c(\text{HCl}) = ?$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{100 \cdot 0,1 [\text{mmol HCl}] - 90 \cdot 0,1 [\text{mmol NaOH}]}{190} =$$

$$= \frac{1}{190} = 0,0053 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1} = \underline{0,0053 \text{ M HCl}}$$



## 9 Výsledek analýzy:

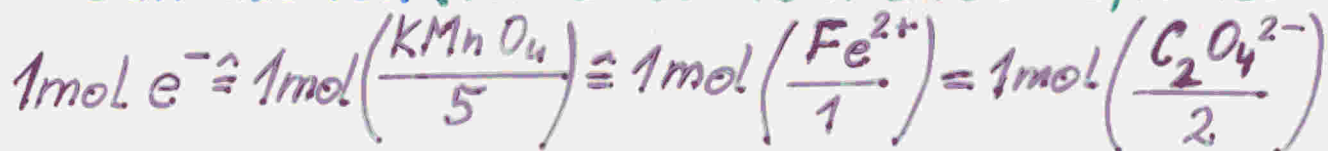
- hmotnostní jednotky, % (m/m, m/v, v/v)  
ppm =  $10^{-4}\%$ ; ppb =  $10^{-7}\%$   
(parts per million; parts per billion)
- koncentrace v  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\underline{x(\%)} = (m_A / z) \cdot 100 = \frac{n_A \cdot M_A}{z} \cdot 100 \quad \text{z navážka}$$

aliquotní část vzorku - aliquotní objem  $V_a$  z celkového  $V_0 \Rightarrow \underline{x(\%)} = (m_A / z) \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot 100$  ( $m_A$  je v  $V_a$ )

## Stechiometrické vztahy a poměry v ekvivalenci u odměrných metod.

a) Def. zlomky at., iontů, mol., odpovídající 1 chem. ekvivalentu (1  $\text{H}^+$  acidobasická reakce, 1  $\text{e}^-$  redox.)



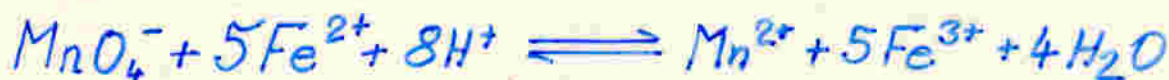
⊙  $\text{KMnO}_4$ ;  $c(\text{KMnO}_4 / 5) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \sim [(158,04 / 5) \cdot 0,1]$  gramů  $\text{KMnO}_4$  v 1 litru ⊙,  $M(\text{KMnO}_4) = 158,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 ml obs. 0,1 mmol ( $\text{KMnO}_4 / 5$ )  $\sim$  0,1 mmol ( $\text{Fe}^{2+}$ )  $\sim$

$\sim$  0,1 mmol ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2$ )  $\Rightarrow$  1 ml 0,1 M ( $\text{KMnO}_4 / 5$ )  $\sim$

5,58 mg  $\text{Fe}^{2+} \sim 6,30 \text{ mg } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

b) Látková množství v molech celých molekul, atomů iontů; formulace stechiometrického vztahu rovnici



$$n(\text{MnO}_4^-) : n(\text{Fe}^{2+}) = 1 : 5$$

Titrační činidlo:  $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$1 \text{ mL } 0,02 \text{ M KMnO}_4 \hat{=} 0,02 \text{ mmol KMnO}_4 \hat{=} 0,1 \text{ mmol Fe}^{2+} \\ \sim 5,58 \text{ mg Fe}^{2+}$$

Příklady výpočtů titračních stanovení dle a), b)  
Stanovení obsahu  $\text{CO}_2$  v bezv.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  titr.  $0,1 \text{ M}$   
 $\text{HCl}$  na m.o.



$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{ch. ekv.}) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3/2) = 52,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{ch. ekv.}) = M(\text{CO}_2/2) = 22,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Provedení:  $600,0 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 100 \text{ mL}$ ;  $V_0 = 10 \text{ mL}$ ;  $V_{\text{ekv}} = 10,5 \text{ mL HCl}$ ;  $c = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

a)  $1 \text{ mol. ch. ekv.} \hat{=} 1 \text{ mol H}^+ \hat{=} 1 \text{ mol HCl} \hat{=} 1 \text{ mol (CO}_2/2) \hat{=} 1 \text{ mol (Na}_2\text{CO}_3/2)$  t.j.:

$1 \text{ mL } 0,1 \text{ M HCl}$  obsahuje  $0,1 \text{ mmol HCl}$ , reaguje s  $0,1 \text{ mmol (Na}_2\text{CO}_3/2) \hat{=} 5,29 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$ , odpovídá  $0,1 \text{ mmol (CO}_2/2) \hat{=} 2,2 \text{ mg CO}_2 \Rightarrow$  VÝPOČET:

$$1 \text{ mL } 0,11 \text{ M HCl} \sim 0,11 \text{ mmol HCl} \sim 0,11 \text{ mmol (CO}_2/2)$$

v  $10 \text{ mL}$  alikvoty je při spotř.  $10,5 \text{ mL HCl}$ :  $10,5 \times 0,11 \text{ mmol (CO}_2/2)$ ; ve  $100 \text{ mL}$  původ. O<sub>u</sub>:  $10,5 \times 0,11 \times 10 \text{ mmol CO}_2/2$

v navážce:  $10,5 \times 0,11 \times 10 \times (22,00 \times 10^{-3} \text{ g CO}_2 = 0,2541 \text{ g})$   
 $= M(\text{CO}_2/2)$

$$x\% = \frac{0,2541}{0,6000} \times 100 = \underline{42,35\%}$$

$$x(\%) = \frac{V_{\text{ekv}} \cdot c_T \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot M(\text{ch. ekv.}) \cdot 10^{-3}}{m} \times 100$$

$V_{\text{ekv}}, V_0, V_a$  [ml];  $c_T$  [mol.l<sup>-1</sup> = mmol.ml<sup>-1</sup>];  $m$  [g];  
 $M(\text{ch. ekv.})$  [g.mol<sup>-1</sup>];  $M(\text{ch. ekv.}) \times 10^{-3}$  [g.mmol<sup>-1</sup>]

b) 1 mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ≅ 2 moly HCl ≅ 1 mol CO<sub>2</sub>  
 poměr látk. množství v ekvivalenci  $n(\text{CO}_2) : n(\text{HCl}) = 1 : 2$   
 1 ml 0,1 M HCl obsahuje 0,1 mmol HCl, reaguje s 0,05 mmol  
 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tj. 5,29 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, vzniká 0,05 mmol CO<sub>2</sub> (2,20 mg)

$$x(\%) = \frac{V_{\text{ekv}} \cdot c_T \cdot \frac{n_A}{n_T} \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot M(A) \cdot 10^{-3}}{m} \times 100$$

$n_A/n_T$  poměr látkového množství stanovované látky A  
 a titračního činidla T v ekvivalenci

Stanovení titru odměrných roztoků (standardizace, faktorizace). Standardní látky.

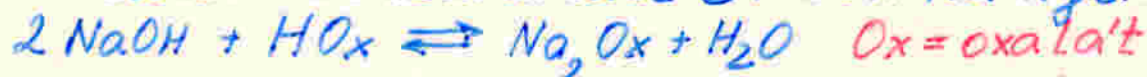
Primární standard (základní látka)

- 1) čistota nejméně 99,99%
- 2) definované a známé složení
- 3) kvantitativní stechiometrická reakce se standardizovanou látkou
- 4) stálost složení na vzduchu a při sušení
- 5) snadná rozpustnost ve vodě
- 6) velká ekvivalentová hmotnost

Stanovení titru - 2 způsoby:

- 1) Větší objem standardního roztoku a opakovaně titrujeme alikvotní podíly
- 2) Pro každou titraci zvláštní navážka std. látky

Příklad: Standardizace  $\odot$  NaOH na kys. šťavelovou



$$n(\text{NaOH}) : n(\text{HOx}) = 2 : 1 \quad \text{NaOH} \sim T, \text{HOx} \sim S$$

$$c_T = \frac{n_T}{V_T} ; c_T = \frac{(n_T/n_S)_{\text{ekv}} \cdot V_S \cdot c_S \cdot 10^{-3}}{V_T} \cdot 1000 \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

$c_T$  - koncentrace titračního roztoku (NaOH)

$(n_T/n_S)_{\text{ekv}}$  - poměry látkových množství v ekvivalenci

$V_S, c_S$  - objem a koncentrace rozt. standardní látky.

$V_T$  - spotřeba titračního roztoku

$$f = \frac{V_{\text{teo}}}{V_T} \quad \text{Faktor odměrného roztoku}$$

číslo, kterým se násobí přibližná koncentrace odměrného roztoku a získá se jeho přesná koncentrace. Na př. cca 0,1 M NaOH

$$f(\text{NaOH}) = 1,0156 \Rightarrow \underline{c(\text{NaOH}) = 0,1 * 1,0156 = 0,10156 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Vyhodnocení titrací: 1. titrace orientační, 3x opakujeme, odlehlou hodnotu (statisticky) vyloučíme, titraci opakujeme a počítáme aritmetický průměr ze 3 hodnot a směrodatnou odchylku (přesnost stanovení).

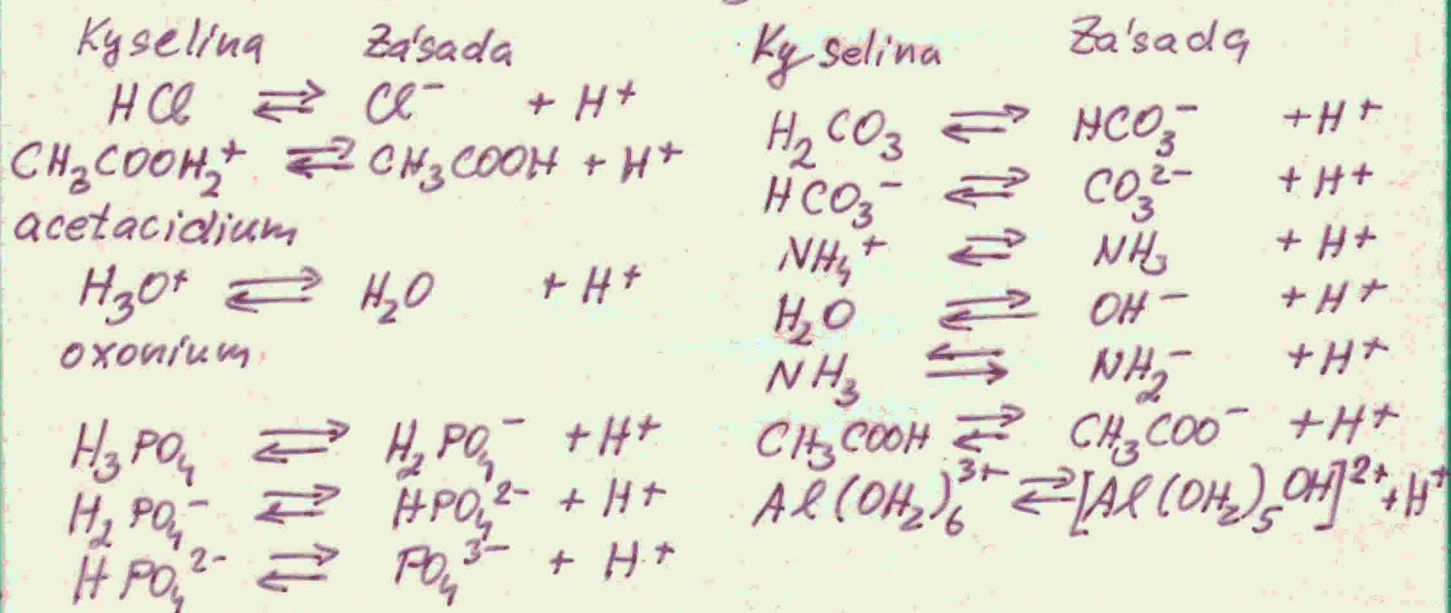
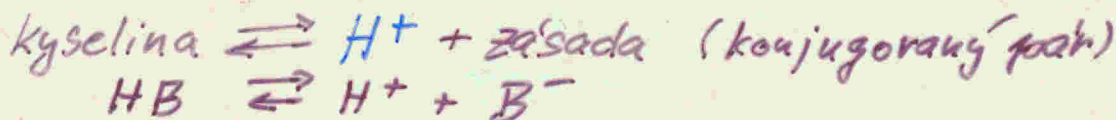
# ACIDOBAZICKÉ TITRACE

Vodné prostředí, Nevodné prostředí:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{HAc}$ ,

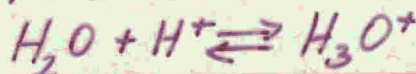
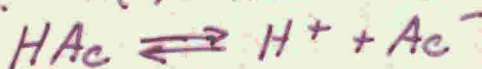
Voda - vysoká hod. diel. konstanty  $\Rightarrow$  dokonalá disoc. elek.

Teorie kyselina a zásad:

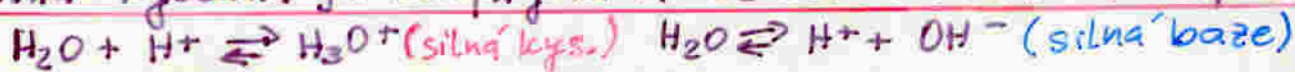
- 1) **ARRHENIUS** (1887)
- 2) **BRÖNSTED, LOWRY** (1923)



Acidobazické (protolytické) reakce - mezi dvěma konjugovanými páry. ( $\text{H}^+$  není v  $\ominus$  samostatně)



Silná kyselina je konjugována se slabou bází a naopak



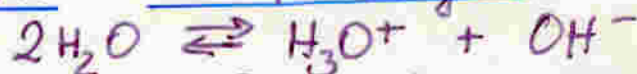
Rozpouštědla: - amfiprotní ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{HAc}$ ,  $\text{NH}_3(\text{l})$ )

- protofilní (základitá, zvětš. silu kyseliny; ether ~  
 $(\text{Et})_2\text{O}$ , dioxan  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{DMF} \sim \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{DMSO} (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ )

- protogenní (kyselá, snižují silu kyseliny,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ )

- aprotická (benzen, tetrachlormetan)

Amfiprotní r.:  $\Rightarrow$  autoprotolýza



autoprotolytická konstanta:  $K_{\text{HR}} = a(\text{H}_2\text{R}^+) \cdot a(\text{R}^-)$

## DISOCIACE KYSELIN A ZÁŠAD

disociace slabé kyseliny



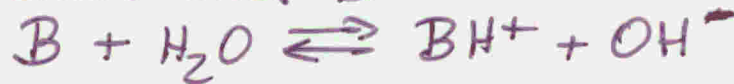
$$K_a = \frac{a(\text{B}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{HB}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \Rightarrow K_a(\text{HB}) = \frac{a(\text{B}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{HB})}$$

termodynamická disociační  
konstanta kyselosti

$c \ll 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow a_{\text{B}} \rightarrow [\text{B}] \Rightarrow$  koncentrační konstanta

$$K_{\text{HB}} = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]} \sim \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HB}]} \quad \text{kyselá disociační konstanta kyseliny}$$

Disociace slabé báze B



$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

bazická disociační konstanta základy

Charakterizace kyselin i zářad kyselou disoc. konstantou.  
Báze - kyselá disociační konstanta její konjug. kyseliny.



$$K_{BH^+} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

$$K_B \cdot K_{BH^+} = \frac{[BH^+][OH^-][B][H^+]}{[B] \cdot [BH^+]} =$$

$$= [H^+][OH^-] = K_{H_2O} \text{ nebo } K_V \text{ iontový součin (produkt) vody}$$

$$pK_B + pK_{BH^+} = pK_V = pH + pOH = 14$$

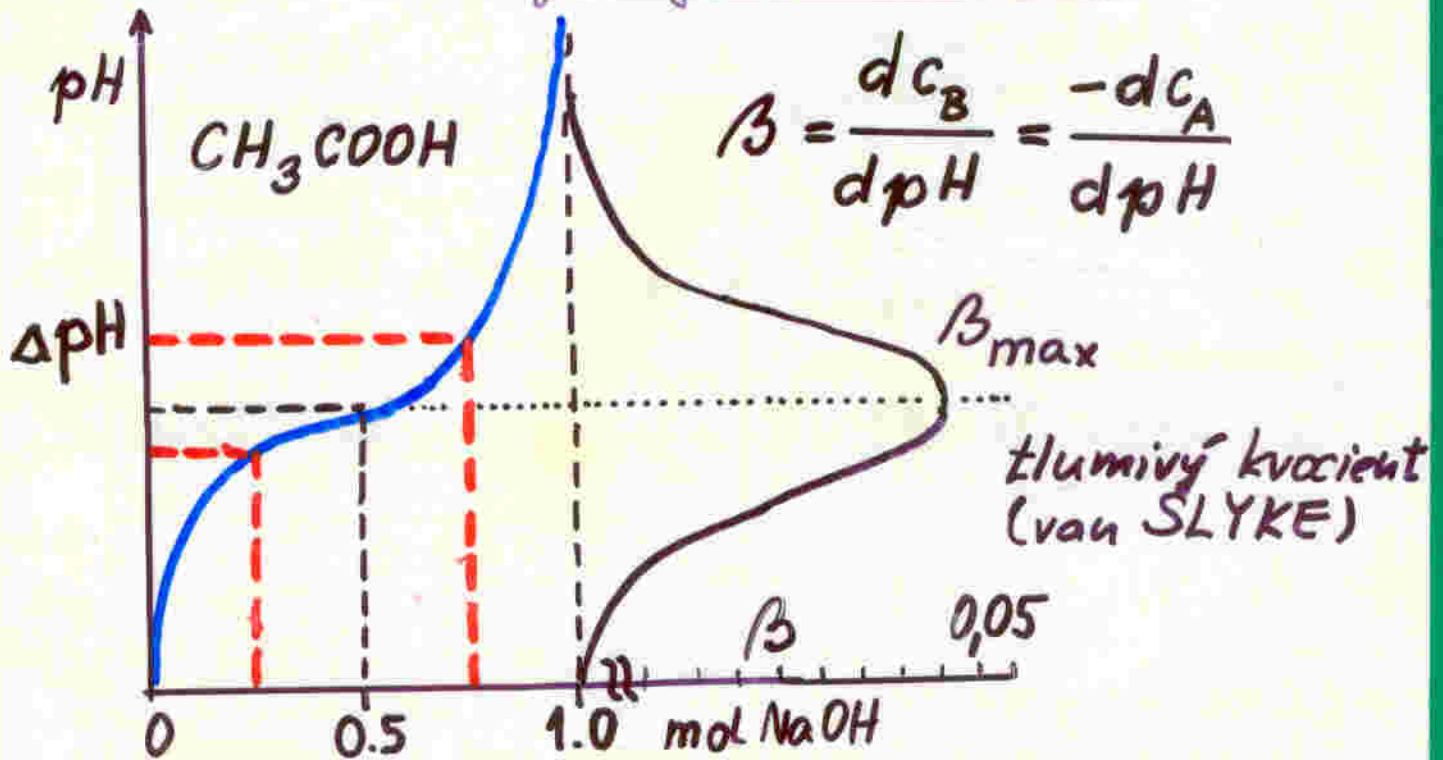
Příklady:  $K_{NH_3} = 10^{-4,76}$ ,  $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$

## TLUMIVÉ ROZTOKY

Směsi slabých kyselin a jejich konjugovaných zářad nebo  
směsi slabých zářad a jejich konjugovaných kyselin

Přídavek  $H^+$  nebo  $OH^-$  se spotřebuje na málo významný  
posun rovnovážného stavu systému slabé kys. a její soli  
 $[HA] + [A^-]$  nebo slabé zářady a její soli  $[B] + [BH^+]$   
 $\Rightarrow$  malá změna poměru  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  nebo  $\frac{[B]}{[BH^+]}$

## Titrační křivka slabé kyseliny silnou zásadou



$c_B$  - přidavek silné báze,  $c_A$  - přidavek silné kyseliny

$\beta$  je poměr infinitezimálního přidavku silné zásady k příslušné změně  $pH$ , která je tím vyvolána. Je to převrácená hodnota směrnice závislosti  $pH = f(\text{přidavek zásady})$

**Tlumivý kvocient = tlumivá kapacita** - počet molů přidané kyseliny nebo zásady, potřebný na změnu  $pH$  o jednotku.

Příklad: Acetátový tlumič:  $HAc/NaAc$ ,  $c(HAc) = c(NaAc) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $pH = pK_{HA} = 4,76$

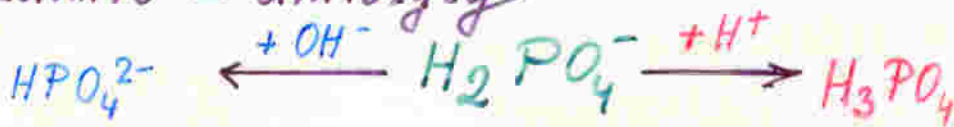
přidavek  $NaOH$  k acet. pufru

	změna $pH$	$\beta$
0,1 ml 0,1 M - $NaOH$ (tj. 0,01 mmol $NaOH$ )	+ 0,0009	0,011
1 ml 0,1 M - $NaOH$ (tj. 0,1 mmol $NaOH$ )	+ 0,009	-
10 ml 0,1 M - $NaOH$ (tj. 1 mmol $NaOH$ )	+ 0,09	-
50 ml 0,1 M - $NaOH$ (tj. 5 mmol $NaOH$ )	+ 0,47	-



TLUMIVÉ ROZTOKY	pH ( $\beta_{max}$ )
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,75
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	5,6 - 8
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7,0 - 9,24
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,24

Tlumivě - amfolyty



Příprava tlumičů:

a) Neutralizací slabé kyseliny např. NaOH  
slabé zásady např. HCl

Příklad:  $50\text{ml } 0,4\text{M} - \text{CH}_3\text{COOH} + 50\text{ml } 0,2\text{M} - \text{NaOH} \Rightarrow$   
 $100\text{ml } \text{pufra} : c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \underline{0,1\text{M}}$

b) Smícháním ekvivalentního množství slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou nebo slabé zásady a její soli se silnou kyselinou

Příklad:  $500\text{ml } 0,2\text{M} - \text{NH}_4\text{OH} + 500\text{ml } 0,2\text{M} - \text{NH}_4\text{Cl}$

$\downarrow$   
 $0,1\text{mol } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ v } 500\text{ml} \sim 5,35\text{g}$

## VÝPOČTY pH

1) silné kyseliny a zásady

2) Slabé - " - " -

3) Hydrolyza solí  $\left\{ \begin{array}{l} \text{slabé kys. a silné zá.s.} \\ \text{silné kys. a slabé zá.s.} \end{array} \right.$

## pH silných kyselín a zásad

$[H^+] = c_{HB}$  platí pro  $c_{HB} \in (10^{-3}; 5 \cdot 10^{-7} M)$   
 $c_{HB} \leq 5 \cdot 10^{-7} M$  uvažujeme  $[H^+]$  z vody

$[H^+] = c_{HB} + [OH^-] = c_{HB} + K_v / [H^+] \Rightarrow$  1 kořen kvadrat. rce

$$[H^+] = \frac{c_{HB}}{2} + \sqrt{\frac{c_{HB}^2}{4} + K_v}$$

záhada:  $[H^+] = \frac{K_v}{c_B}$

při zředění  $< 5 \cdot 10^{-7} M$  ditto kyselina

## pH slabých kyselín a zásad



látková bilance:  $c_{HB} = [HB] + [B^-]$ ;  $[H^+] = [B^-] + [OH^-] \Rightarrow$   
 $\Rightarrow [B^-] = [H^+] - [OH^-]$   
 $[HB] = c_{HB} - [B^-]$   
 $\Rightarrow [HB] = c_{HB} - [H^+] + [OH^-]$   
 ze vztahu pro disociační konstantu:  $[H^+] = K_a \cdot \frac{[HB]}{[B^-]} \Rightarrow$

$$[H^+] = \frac{c_{HB} - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \cdot K_a \quad \text{Vroztoku slabé kyseliny obvykle platí nevýznamnost}$$

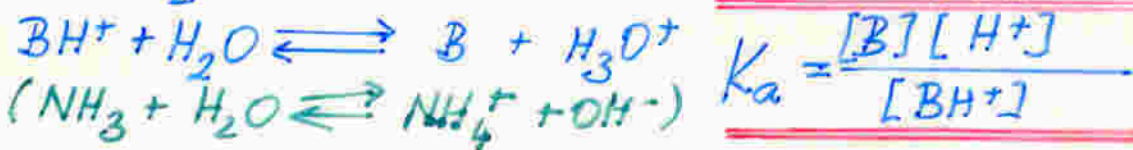
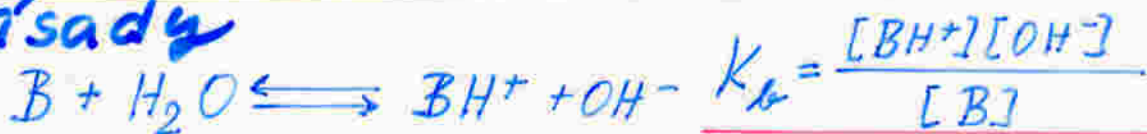
některých příspěvků:  $[H^+] \gg [OH^-]$ ;  $c_{HB} \gg [H^+] \Rightarrow$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{HB}} \quad \text{t.j. } pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c_{HB})$$

$$\text{zanedbáme-li jen } [OH^-] \ll [H^+] \Rightarrow [H^+] = \frac{c_{HB} - [H^+]}{[H^+]} \cdot K_a \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot c_{HB} = 0 \Rightarrow [H^+] = \frac{-K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c_{HB}}$$

## základy



látková bilance:  $c_B = [BH^+] + [B]$ ;  $[OH^-] = [BH^+] + [H^+]$

$$\Rightarrow [BH^+] = [OH^-] - [H^+]$$

$$\Rightarrow [B] = c_B - [BH^+] \Rightarrow [B] = c_B - [OH^-] + [H^+]$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[B]}{[BH^+]} = K_b \cdot \frac{c_B - [OH^-] + [H^+]}{[OH^-] - [H^+]}$$

zanedbání:  $[H^+] \ll [OH^-]$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_B - [OH^-]}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b \cdot c_B = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot c_B} \quad ; \quad \text{zanedbání: } [OH^-] \ll c_B \Rightarrow$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_B}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{c_B \cdot K_b} \quad ; \quad [H^+][OH^-] = K_w \Rightarrow$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{c_B \cdot K_b}} \Rightarrow \log [H^+] = \log K_w - \frac{1}{2} \log c_B - \frac{1}{2} \log K_b$$

$$\Rightarrow pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \log c_B)$$

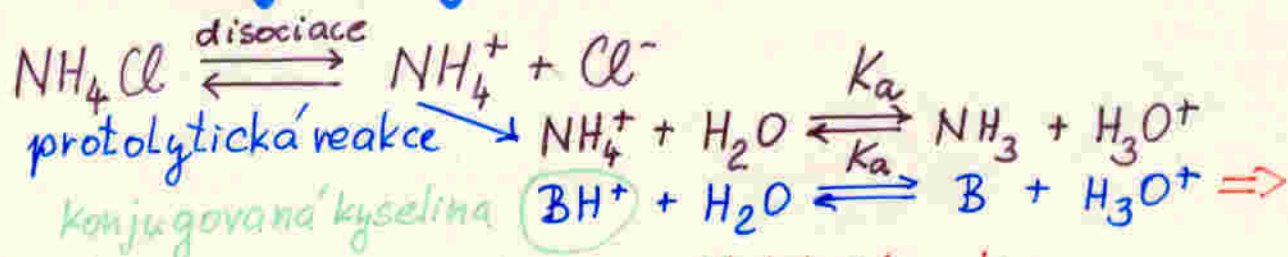
**Kritéria pro zjednodušení:**

$$pH(\text{skutečné}) - pH(\text{z měření}) = \pm 0,02$$

$$\log [H^+](\text{změř.}) - \log [H^+](\text{skut.}) = \pm 0,02$$

$$[H^+](\text{změř.}) / [H^+](\text{skut.}) = 1,05 - 0,95 (\pm 5\%)$$

## pH roztoků hydrolyzovaných solí solí silných kyselin a slabých zásad



$\Rightarrow$  výpočet pH ze vztahu pro pH slabé kyseliny:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \sim \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_b} \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

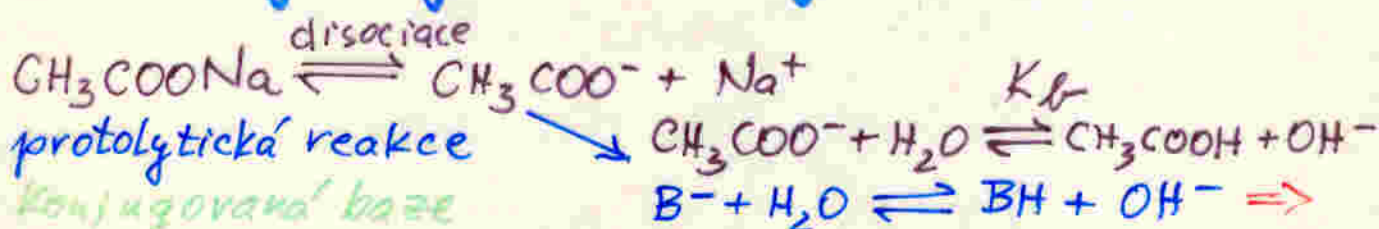
$$K_a \cdot K_b = K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-]; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(\text{BH}^+)}$$

$c(\text{BH}^+)$  například  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{solí}) \Rightarrow$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_v \cdot K_b^{-1} \cdot c(\text{solí})} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_a - \log c(\text{solí})] =$$

$$= \frac{1}{2} [14 - \text{p}K_b - \log c(\text{solí})]$$

## solí slabých kyselin a silných zásad



$\Rightarrow$  výpočet pH ze vztahu pro pH slabé báze:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \sim \text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_a} \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c(\text{B}^-)} \quad c(\text{B}^-) \text{ např. } c(\text{Ac}^-) = c(\text{NaAc}) = c(\text{solí}) \Rightarrow$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_a^{-1} \cdot K_v \cdot c(\text{solí})} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} [14 + \text{p}K_a + \log c(\text{solí})]$$

# pH tlumivých roztoků

9

ve vhodném poměru smíšená: - kyselina + konjug. báze  
- báze + konjug. kyselina

Látková bilance kyseliny  $c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$  (1)

protonová bilance  $[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$  (2)



Látková bilance zářady  $c(\text{B}^-) = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$  (3)

protonová bilance  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{HB}]$  (4)

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \quad (5)$$

dosazení  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$   $\text{B}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HB}$

; za  $[\text{B}^-]$  z (2) do (1) a z (1) se vyjádří  $[\text{HB}]$ :

$$[\text{HB}] = c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

za  $[\text{HB}]$  z (4) do (3) a z (3) se vyjádří  $[\text{B}^-]$ :

$$[\text{B}^-] = c(\text{B}^-) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (7)$$

za  $[\text{HB}]$  a  $[\text{B}^-]$  se dosadí do (5) z (6) a (7):

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c(\text{B}^-) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \approx [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} \quad (8)$$

$$c(\text{B}^-) = c(\text{solí}) \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c(\text{kyseliny})}{c(\text{solí})} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log c(\text{HB}) + \log c(\text{B}^-) \quad (9)$$

## HENDERSONOVA ROVNICE

zanedbnání  $[\text{H}^+]$  a  $[\text{OH}^-]$ : pufr s  $\text{pH} < 7$ : je-li  $[\text{OH}^-] < 5\%$  z  $[\text{H}^+]$   
a dále  $[\text{H}^+] < 5\%$  z  $c(\text{HB})$  a také  $[\text{H}^+] < 5\%$  z  $c(\text{B}^-)$

alkalické tlumivé roztoky:  $\text{pH} > 7$ :  $[\text{H}^+] < 5\%$  z  $[\text{OH}^-]$

$[\text{OH}^-] < 5\%$  z  $c(\text{B})$  a  $[\text{OH}^-] < 5\%$  z  $c(\text{HB}^+)$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v}{K_b} \cdot \frac{c(\text{HB}^+) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c(\text{B}) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \approx \frac{K_v}{K_b} \cdot \frac{c(\text{HB}^+)}{c(\text{B})} = \frac{K_v}{K_b} \cdot \frac{c(\text{solí})}{c(\text{báze})}$$

$$\underline{pH = pK_a - pK_b - \log c(\text{HB}^+) + \log c(\text{B})}$$

$$\underline{pH = 14 - pK_b - \log c(\text{solí}) + \log c(\text{baze})}$$

kyselina + sůl:  $pH = pK_a - \log \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B})}$

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

## TITRAČNÍ KŘIVKY

- $pH = f(\text{objem titračního činidla})$
- průběh titrace
  - volba indikátoru
  - zjištění potenciometrickou titrací
  - teoretický výpočet z uvedených vztahů

## TITRACE SILNÉ KYSELINY SILNOU ZÁSADOU

A) začátek titrace:  $[\text{H}^+] = c(\text{HB})$

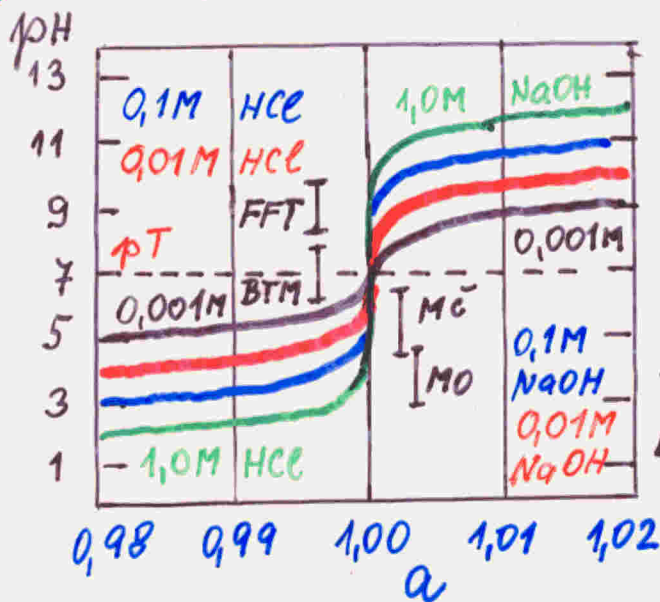
B) Do ekvivalenčního bodu:  $[\text{H}^+] = c'(\text{HB}) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}$   
 $c_0$  - konc. kyseliny  $c$  - konc. hydroxidu

C) V bodě ekvivalence roztok obsahuje sůl silné kyseliny a silné zásady o  $pH = 7$  ( $pT$ )

D) Za bodem ekvivalence: sůl + nadbytek hydroxidu  
 $c(\text{OH}^-) = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V}$   $[\text{H}^+] = K_a / c(\text{OH}^-)$

## TITRAČNÍ KŘIVKA 100 ml 0,1 M HCl ; 0,1 M NaOH

ml NaOH	pH	ml NaOH	pH
0,0	1,10	100	7,00
90,0	2,31	100,1	9,70
99,0	3,31	101,0	10,70
99,9	4,30	110,0	11,64



$a$  - ekvivalentový zlomek  

$$a = \frac{n(\text{hydroxid})}{n(\text{kyselina})}$$

### indikátory

fenolftalein FFT  $\text{pH } 8,0 - 9,8$   
 bromthymol. modř BTM  $\text{pH } 6,0 - 7,6$   
 methyl červeně MČ  $\text{pH } 4,4 - 6,3$   
 methyl oranž MO  $\text{pH } 3,1 - 4,5$

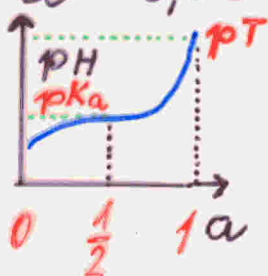
## TITRACE SLABÉ KYSELINY SILNOU ZÁSADOU

A) Začátek titrace:  $\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_a - \log c(\text{HB})]$

B) Do ekvivalenčního bodu: tlumivý roztok (sůl sl. kys. + silná zásada)  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left[ \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} \right]$

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

$a = 0,50$  (50%-ní ztitrování)  $c(\text{B}^-) = c(\text{HB}) \Rightarrow$



$\text{pH} = \text{p}K_a$  (max. tlumivá kapacita)  
 inflexní bod  
 $\frac{d(a)}{d(\text{pH})} \rightarrow \max$      $\frac{d(\text{pH})}{d(a)} \rightarrow \min$

C) V bodě ekvivalence: pouze sůl - protolyt ~ slabá zásada

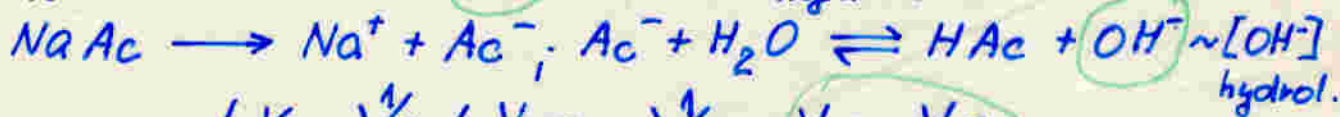
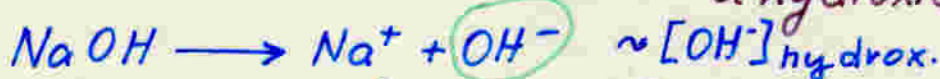
$$\text{pT} = \text{pH} = \frac{1}{2} [14 + \text{p}K_a + \log c(\text{B}^-)]$$

↑ koncentrace soli

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

pT - titrační exponent  
 inflexní bod

D) Za bodem ekvivalence: směs soli slabé kyseliny<sup>12</sup> a hydroxidu (NaAc + NaOH)



$$[\text{OH}^-]_{\text{celk}} = \left(\frac{K_v}{K_a}\right)^{1/2} \cdot \underbrace{\left(\frac{V_0 \cdot c_0}{V + V_0}\right)^{1/2}}_{c(\text{B}^-)} + \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V} \quad \text{- převažuje}$$

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

## TITRACE SLABÉ ZÁSA D Y SILNOU KYSELINOU

B  $\sim$  c(B)  $\sim$  c<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>      c, V - kyselina

A) Začátek titrace:  $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} [\text{p}K_b - \log c(\text{B})]$

B) Před bodem ekvivalence:  $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{c(\text{B})}{c(\text{HB}^+)}$

$$c(\text{B}) = \frac{c_0 V_0 - cV}{V_0 + V} \quad \text{HENDERSON} \rightarrow \quad c(\text{HB}^+) = \frac{c \cdot V}{V_0 + V} \Rightarrow \frac{c(\text{B})}{c(\text{HB}^+)} = \frac{c_0 V_0 - cV}{cV}$$

$$a = \frac{n(\text{kyselina})}{n(\text{hydroxid})}; \quad a = 0,50 \sim 50\% \text{-ní ztitrování}$$

ekvivalentový zlomek

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b$$

max. tlumivá kapacita  
inflexní bod

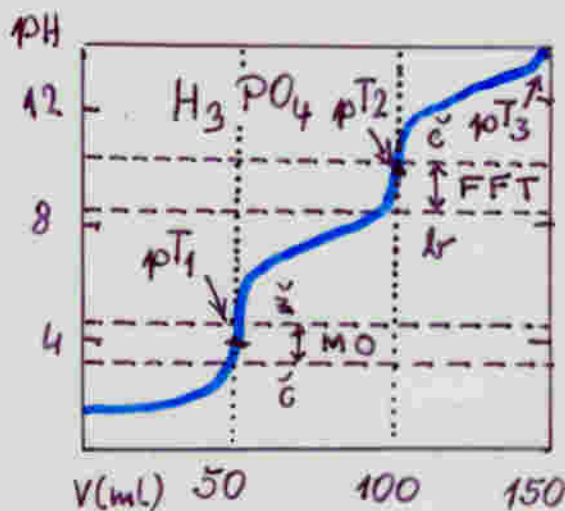
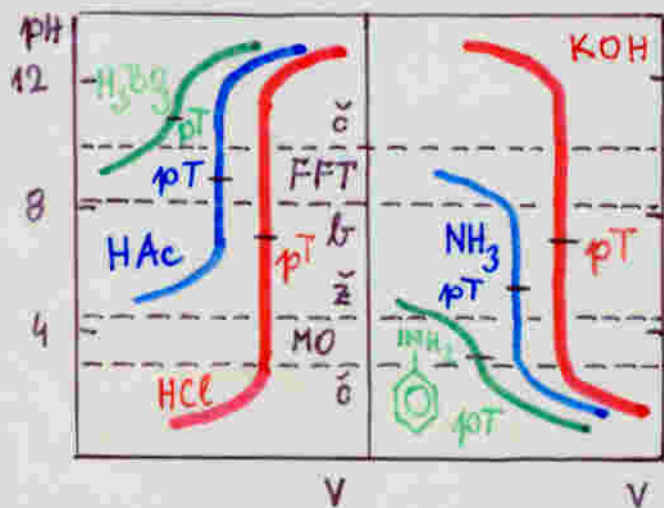
C) V bodě ekvivalence:  $\text{pT} = \text{pH} = \frac{1}{2} [14 - \text{p}K_b - \log c(\text{B})]$   
pouze sůl  $\rightarrow$  protolýza  $\sim$  slabá kyselina hydrolyzá

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

pT - titrační exponent  
(inflexní bod)

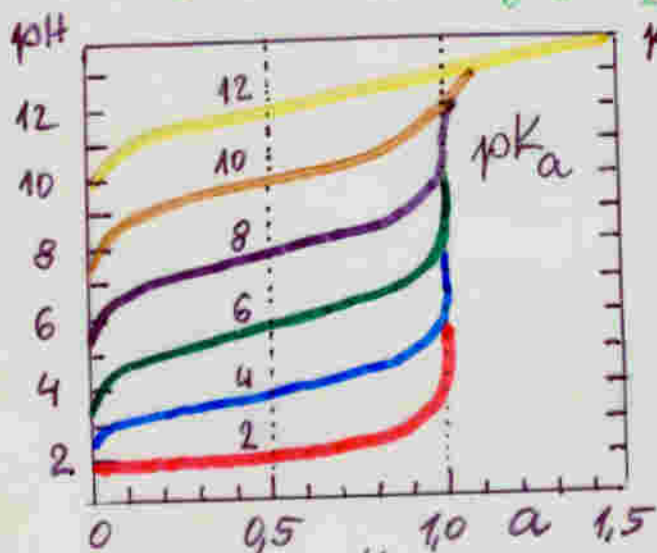
D) Za bodem ekvivalence: směs soli sl. z. s. a sil. kyseliny  
(NH<sub>4</sub>Cl + HCl)  $\text{pH} = -\log \left( \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V} \right)$



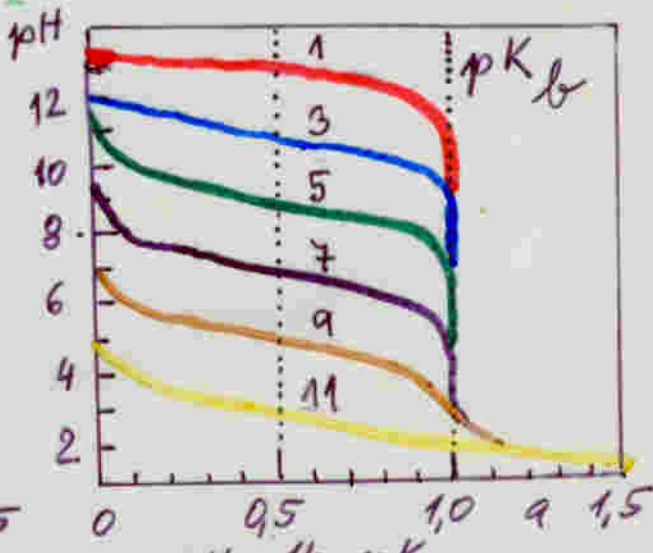


$pK_a$ : HAc 4,76  
 $H_3BO_3$  9,23  
 $pK_b$ :  $NH_3$  4,76  
 $C_6H_5NH_2$  9,38

titrace 50ml 0,1M  $H_3PO_4$ ,  
0,1M NaOH



$pH = pK_a$   
TITRACE SLABÝCH KYSELIN



$pH = 14 - pK_b$   
TITRACE SLABÝCH ZÁŠAD

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

SILNÁ KYSELINA + SILNÁ ZÁŠADA: 1)  $pT = 7,00$  (kyselina, baži)  
2)  $pT$  nezávisí na: koncentraci

SLABÁ KYSELINA + SILNÁ ZÁŠADA: 1)  $pT > 7$ , 2)  $pT = f(pK_a, c(HB))$  PŘÍMO ÚMĚRNĚ

SILNÁ KYSELINA + SLABÁ ZÁŠADA: 1)  $pT < 7$ , 2)  $pT = f(pK_b, c(B))$  NEPŘÍMO ÚMĚRNĚ

TITRAČNÍ KVOZIENT:  $\Delta pH / \Delta V$  čím větší, tím přesnější

# LOGARITMICÉ DIAGRAMY ACIDOBZICKÝCH TITRACÍ

TITRACE SLABÉ KYSELINY SILNOU ZÁŠADOU  $pK_a = 4,75$   
0,05 M  $CH_3COOH + NaOH : H^+ OH^- HA A^-$

- 1)  $H^+$ :  $pH = -\log[H^+]$   $\log[H^+] = -pH$ ;  $k = -1$
- 2)  $OH^-$ :  $K_v = [H^+]\cdot[OH^-] \Rightarrow \log[OH^-] = \log K_v + pH$   $k = +1$
- 1)+2)  $\Rightarrow$  průsečík  $\log[H^+] = \log[OH^-] = -7$

3)  $HA$ :  $K_a = [H^+][A^-]/[HA]$ ;  $c = [HA] + [A^-] \Rightarrow [HA] = \frac{c \cdot [H^+]}{([H^+] + K_a)}$

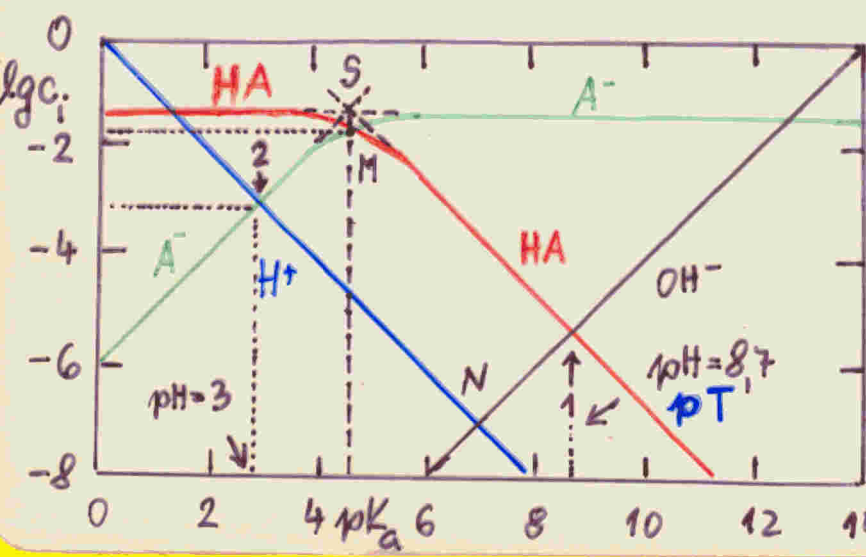
a)  $[H^+] > K_a \Rightarrow \log[HA] = \log c = \log 0,05$   
 $\log[HA] = -1,30$  - rovno běžka s osou pH

b)  $[H^+] < K_a \Rightarrow \log[HA] = \log c + pK_a - pH = -1,30 + 4,75 - pH \Rightarrow \log[HA] = 3,45 - pH$   $k = -1$

4)  $A^-$ :  $[A^-] = K_a \cdot c / ([H^+] + K_a)$ ; 2 větve:

a)  $[H^+] > K_a \Rightarrow \log[A^-] = \log K_a + \log c + pH = -6,05 + pH$   $k = +1$

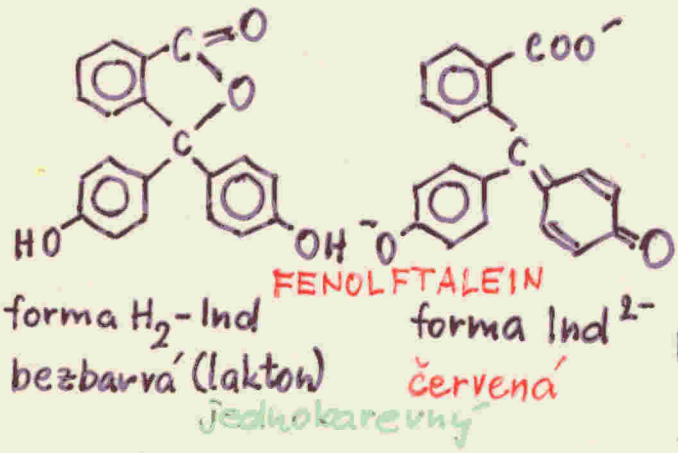
b)  $[H^+] < K_a \Rightarrow \log[A^-] = \log c = -1,30$  - rovnoběžka s pH



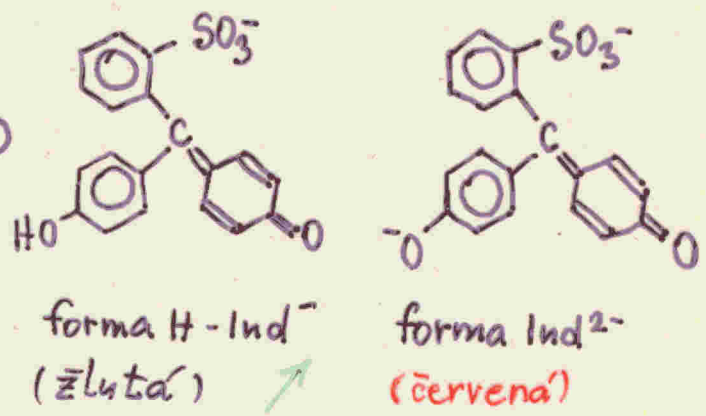
**SYSTÉMOVÝ BOD:**  $[HA] = [A^-]$   
 0,05 M  $CH_3COOH$   $pH = pK_a$   
 BOD M: SKUTEČNÝ PRŮSEČÍK  
 $[HA] = [A^-] = c/2$ ;  $\log[HA] = \log[A^-] = \log c - 0,3$   
 ②  $\Rightarrow$  pH čistě 0,05 M HAc  
 $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$  proton. balance  
 ①  $\Rightarrow$  pH čistého 0,05 M octanu Na  
 $[H^+] + [HA] = [OH^-]$

# ACIDOBAZICKÉ INDIKÁTORY

slabé kyseliny nebo zásady - organické sloučeniny  
- ftaleiny - sulftaleiny

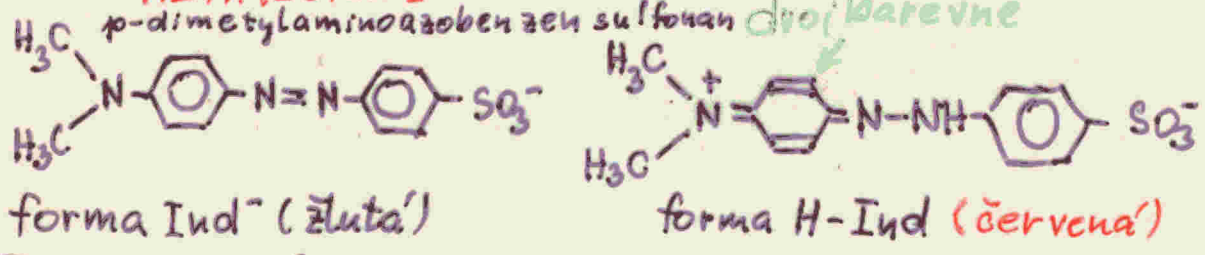


## FENOLOVÁ ČERVENĚ



- azosloučeniny

## METHYLORANŽ



Dvojbarevný ind.

Funkční oblast indikátoru - interval pH, ve kterém okam / se  
míat barevnou změnu : 10% druhé formy =>  $\Delta pH = 2$

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^- \quad K_{IND} = \frac{[Ind^-] \cdot [H^+]}{[HInd]}$$

INDIKÁTOROVÁ KONSTANTA

$$[H^+] = K_{IND} \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = K_{IND} \frac{90}{10} \Rightarrow pH \approx pK_{IND} - 1$$

$$K_{IND} \frac{10}{90} \Rightarrow pH \approx pK_{IND} + 1$$

INDIK. EXPONENT

$pH = pK_{IND} \pm 1$

Jednobarevný ind. - pH postřehu zbarvení závisí na konc.  
červená u FFT ~  $10^{-6} M$

# FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ FUNKČNÍ OBLAST INDIKÁTORŮ

- TEPLOTA =>  $K_{IND}$ ,  $K_v$ ,  $pH$ ,  $pOH$
- SOLI => aktiv. koef. a vliv na zbarvení
- PROTEINY => vazba na Indikátor (změna konc. formy) (proteinová chyba, methyloranž) koloidy
- ROZPOUŠTĚDLA =>  $K_{IND}$

## Některé acidobazické indikátory

THYMOLOVÁ MODŘ	červená	1,2 - 2,8	žlutá
METHYLOVÁ ORANŽ	červená	3,0 - 4,4	oranžovo-žlutá
BROMKRESOLOVÁ ZELENĚ	žlutá	4,0 - 5,6	modrá
METHYLOVÁ ČERVENĚ	červená	4,4 - 6,2	žlutá
BROMTHYMOLOVÁ MODŘ	žlutá	6,0 - 7,6	modrá
FENOLOVÁ ČERVENĚ	žlutá	6,8 - 8,0	červená
THYMOLOVÁ MODŘ	žlutá	8,0 - 9,6	modrá
FENOLFTALEIN	bezb.	8,2 - 10,0	červená
THYMOFTALEIN	bezb.	9,3 - 10,5	modrá

**TITRAČNÍ CHYBA** - barevný přechod indikátoru se odchyluje od teoretické hodnoty.

Příklad: Výpočet titr. chyby při titraci 100 mL 0,1M HCl roztokem 0,1M NaOH, je-li ukončena při  $pH = 4,75$

Řešení:  $pT = 7$ ;  $[H^+] = 10^{-4,75} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[H^+] = \frac{V_0 C_0 - V_1 C}{V_0 + V_1} ; V_0, C_0 - \text{kyselina, } V_1, C - \text{hydroxid}$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{100 \cdot 0,1 - x \cdot 0,1}{100 + x} \Rightarrow x = 99,96 \text{ mL NaOH}$$

$$e = \frac{V_{TH} - V_{SK}}{V_T} \cdot 100 = \frac{100 - 99,6}{100} \cdot 100 = 4 \cdot 10^{-4} \%$$

Příklad: Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

$pT \sim pH$  soli sl. kys. a sil. zá's.

100 ml 0,1 M  $CH_3COOH$ , 0,2 M  $NaOH$ ,  $c_B \sim c(CH_3COO^-)$

$$c_B = \frac{50 \cdot 0,2}{150} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \text{ v bodě ekvivalence}$$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + 4,76 + 0,8241 - 2) = 8,79 = pT$$

HENDERSONOVA ROVNICE  $pH = pK_a + \log(c_B / c_{HB})$   
(pro neúplnou titraci)

1) Neutralizace  $CH_3COOH$  z 99%:  $pH = pK_a + \log \frac{99}{1} =$

$$= pK_a + 1,9956 \approx pK_a + 2 \quad HAc: pH = 4,76 + 2 = 6,76$$

2) Neutralizace  $CH_3COOH$  z 99,9%  $pH = pK_a + \log \frac{99,9}{0,1} =$

$$= pK_a + 2,99956 \approx pK_a + 3 \quad HAc: pH = 4,76 + 3 = 7,76$$

$\Rightarrow$  při titraci na FFT 0,1% neztitrováno (přechod FFT pH 8-9,8)

### METODY

#### a) ALKALIMETRIE

- zákl. látka pro standardizaci:  $HOx \cdot 2H_2O$ , hydrogen ftalan
- titr. činidlo:  $NaOH$ ,  $KOH$  dřaseň
- stanovení: i) silné kys. (methyloranž ind.)  
ii) slabé kys. (při FFT ruší  $CO_2 \rightarrow HCO_3^-$ )  
kys. boritá + manit nebo glycerin

#### b) ACIDIMETRIE

- zákl. látka pro stol.:  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $Na_2CO_3$
- titr. činidlo:  $HCl$ ; - stanovení: sl. zá'sady retitrací

# ALKALIMETRIE

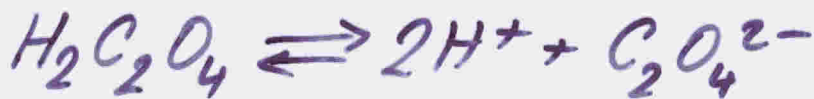
Standardizace odměrného roztoku hydroxidu na kyselinu štavelovou  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

$$M = 126,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Titrace na fft  $\Rightarrow$  ruší  $CO_2$   $\Rightarrow$  proto před koncem titrace přídavek  $CaCl_2 \Rightarrow HCl$ :



Uvolněná HCl se titruje na metyloranž



$$1 \text{ mol } H^+ \hat{=} 1 \text{ mol } (H_2C_2O_4 / 2)$$

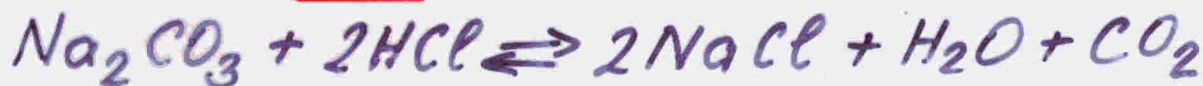
$$1 \text{ cm}^3 0,1 \text{ M NaOH} \hat{=} 0,1 \text{ mmol NaOH} \hat{=} 0,05 \text{ mmol}$$

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \hat{=} 6,30 \text{ mg } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

# ACIDIMETRIE

Standardizace odměrného roztoku kyseliny na uhličitan sodný,  $M = 105,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Titrace na fft (ruší  $CO_2$  - odstranění povářením)



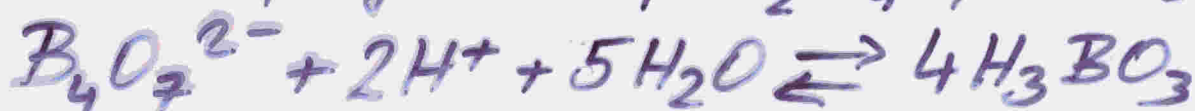
$$1 \text{ mol } H^+ \hat{=} 1 \text{ mol } (Na_2CO_3 / 2) \hat{=} 1/2 \text{ mol } Na_2CO_3$$

$$1 \text{ cm}^3 0,1 \text{ M HCl} \hat{=} 1 \text{ mmol } (Na_2CO_3 / 2) \hat{=} 5,3 \text{ mg } Na_2CO_3$$

Titrace na metyloranž (oranžová  $\rightarrow$  červená)

Standardizace kyseliny na tetraboritan sodný

$$M = 381,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$$



titrace na metyloranž

# PŘÍKLADY ACIDOBAZICKÝCH TITRACÍ

## STANOVENÍ SLABÝCH KYSELIN

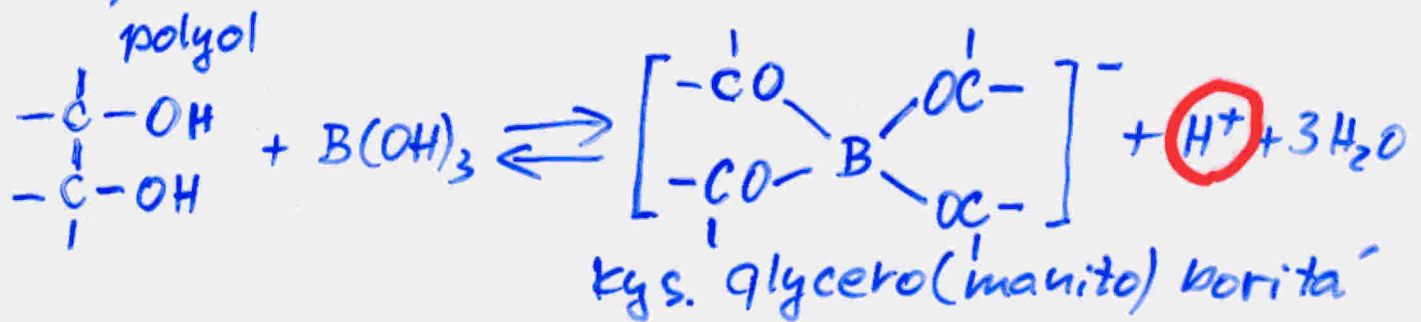
NaOH - odm. roztok

Přesnost stanovení je ovlivněna přítomností CO<sub>2</sub>, tj. uhličitanu v odměrném roztoku hydroxidu.

Uvolněná H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se převádí na hydrogenuhličitan (rozmezí pH = 4-8,5) dalším přidáváním NaOH => ovlivnění barevného přechodu indikátoru.

### Kyselina boritá H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, K = 10<sup>-10</sup>

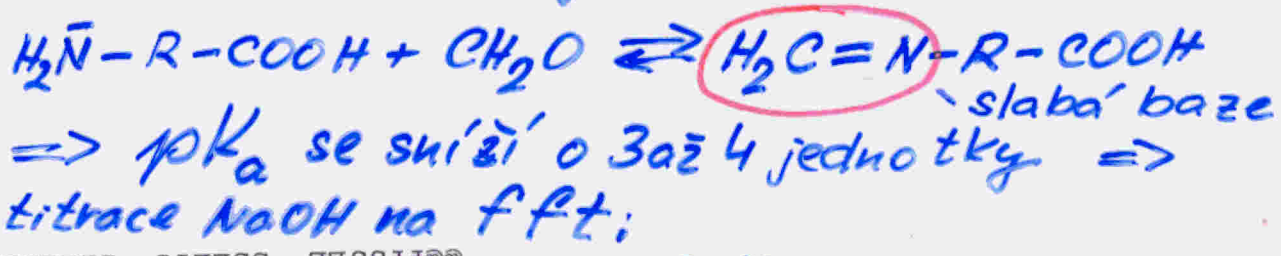
- nelze titrovat přímo
- přidávkem manitu nebo glycerinu => komplexní kyselina manitoboritá (glyceroboritá) - 1000x silnější => titrace na fenolftalein



$$1 \text{ cm}^3 \text{ } 0,1 \text{ M-NaOH} \hat{=} 0,1 \text{ mmol NaOH} \hat{=} 0,1 \text{ mmol H}_3\text{BO}_3 \hat{=} 6,184 \text{ mg H}_3\text{BO}_3$$

### Amino kyseliny - amfoterní struktura <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>·R·COO<sup>-</sup>

- konkurenční vliv bazické aminoskupiny (silná base)
- přidavek formaldehydu => SCHIFFOVA BÁZE



napr. kys. aminooctová

## Kyselina octová



titrace NaOH na fft

## STANOVENÍ VÍCESYTNÝCH KYSELIN

### Kyselina fosforečná $\text{H}_3\text{PO}_4$ - trojsytná



1)  $pT_1 = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$   $pK_1 = 2,23$ ,  $pK_2 = 7,21$



- titrace na methyloranž
- srovnávací roztok 0,05M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
- výsledky nejsou ovlivněny  $\text{CO}_2$

2)  $pT_2 = \frac{1}{2} (7,21 + 12,3) = 9,76$



- titrace na fendftalein, přídavek NaCl



# STANOVENÍ SLABÝCH ZÁŠAD

## Neříma titrace (retitrace)

Analýza. Látko reaguje s přebytkem (odměřeným) činidla ( $\Rightarrow$  kvantitativní průběh reakce). Nadbytek se stanoví titrací odm. roztokem

## Stanovení amoniaku $M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g mol}^{-1}$



- k odměřenému nadbytku 0,1 M HCl se přidá vzorek obsahující amoniak + methyloranž
- přebytek HCl se určí retitrací 0,1 M NaOH

## Stanovení uhličitanu (sodného)



Titrace do 2. stupně  $\Rightarrow$  2 inflexní body.

1. bod  $\text{pH} = 8,46$  1 mol kys. na 1 mol. uhličitanu

2. bod  $\text{pH} = 3,96$  obsah.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ekvival. uhličitanu

do 1. stupně - fenolftalein

do 2. stupně - methyloranž - nejčastěji

## Nerozpuštěné uhličitanu (ve vodě)

- Uhličitan rozp. v kyselině (odm.  $\text{O}$ )
- Nadbytek kyseliny se retitruje odm.  $\text{O}$  em hydroxidů



$$1 \text{ mol } H^+ \cong \frac{1}{2} \text{ mol } CO_2 \quad 1 \text{ cm}^3 0,1 M HCl \cong 0,05 \text{ mmol } CO_3^{2-}$$

vzorek rozp. v přebytku HCl, methyloranž, retitrace NaOH (červená → cibulově oranž.)

vypočet: %  $CO_2$ , molární hmotnost uhličitanu

⇒ lze určit, o který uhličitan (Ca, Ba, Sr, Mg, Pb) se jedná

$$M(MCO_3) = \frac{M(CO_2) \cdot \text{navážka}}{\% CO_2}$$

Stanovení alkalického hydroxidu vedle uhličitanu

WINKLEROVA metoda

Přímá titrace alk. hydroxidu není možná vedle uhličitanu - v rozmezí 1 jednotky pH. ⇒

1. Celková alkalita v jedné části vzorku titrací na methyloranž:



2. Ve druhé části vzorku se rozpustný uhličitan vysráží  $BaCl_2 \Rightarrow BaCO_3$

Hydroxid se titruje na fft, barevná změna dříve, než se začne rozpouštět  $BaCO_3$

$$\% NaOH = \frac{V_{HCl}(fft) \cdot c_{HCl} \cdot 10^{-3} \cdot (\text{zřed. faktor}) \cdot M(NaOH) \cdot 100}{\text{navážka}}$$

$$\% Na_2CO_3 = \frac{[V_{HCl}(mo) - V_{HCl}(fft)] \cdot c_{HCl} \cdot (\text{zřed. f.}) \cdot M(Na_2CO_3) \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{\text{navážka}} \cdot 100$$

## Stanovení dusíku v org. látkách dle KJELDAHLA

1. Mineralizace org. látek:  $N(\text{org.}) + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$   
 $C(\text{org.}) \rightarrow CO_2$ ,  $H(\text{org.}) \rightarrow H_2O$ ,  $H_2SO_4 \rightarrow SO_2$   
přídavek  $K_2SO_4 \Rightarrow$  zvýšení b. varu  
katalyzátor:  $CuSO_4$ ,  $HgO$ ,  $Se$ ,  $SeO_2$

aminy, aminokyseliny, bílkoviny cca 30min  
nitro-, nitroso-, diazosl. – nejříve redukce na  
aminoslouč.

2. Uvolnění  $NH_3$  destilací s  $NaOH$ : ( $\rightarrow$  vodní parou)



do předlohy s nadbytkem stand. kyseliny



Nepotřebovaná kyselina retitrací,  $NaOH$ .

# SRÁŽECÍ TITRACE

podmínky: rychlost, stechiometrie, kvantitativní průběh reakce.

RETITRACE (ZPĚTNÁ TITRACE): nadbytek sražecího odn.  $\odot$   
a stanovení jeho nezačarovaného podílu titrací.

**ARGENTOMETRIE**  $\text{AgNO}_3$  0,1M,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,1M

standardizace: NaCl, KCl; rhodanid na  $\text{AgNO}_3$

## TITRAČNÍ KŘIVKY

$$pX = -\log [X] = f(V) \quad M + X \rightleftharpoons MX$$

$$1) [X] = \frac{(V_x \cdot c_x - V_M \cdot c_M)}{(V_x + V_M)}$$

BEZ UVAŽENÍ PODÍLU DISOC. MX

před bodem ekvivalence

$c_x, c_M$  - původní  $c$  před titrací

$$2) [X] = \sqrt{K_s}$$

v bodě ekvivalence

$$3) [M] = (V_M c_M - V_x c_x) / (V_x + V_M) \quad \text{za bodem ekvivalence}$$

$$[X] = K_s / [M]$$

S UVAŽENÍM PODÍLU VZNIKLEHO DISOCIACÍ ROZPOŠTĚNÉ  
ČÁSTI SRAŽENINY MX:

$$1) [X]_c = [X] + x, \quad x = [M]_c = [X]_0, \quad K_s = [M]_c \cdot [X]_c = x \{ [X] + x \}$$

$$\Rightarrow x^2 + [X] \cdot x - K_s = 0 \Rightarrow x = -\frac{[X]}{2} \pm \sqrt{\frac{[X]^2}{4} + K_s} \Rightarrow$$

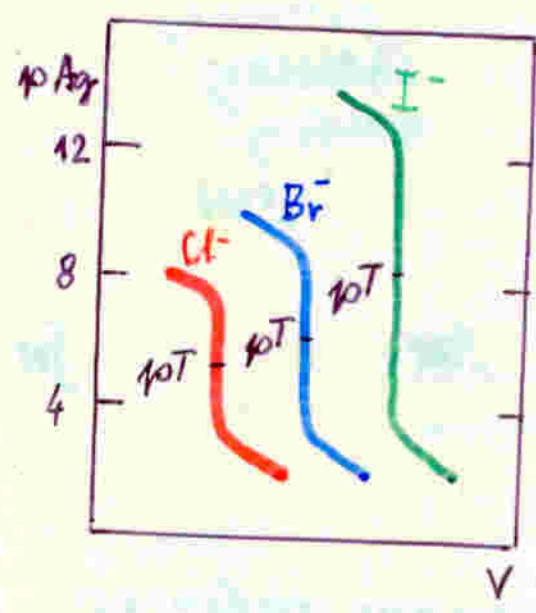
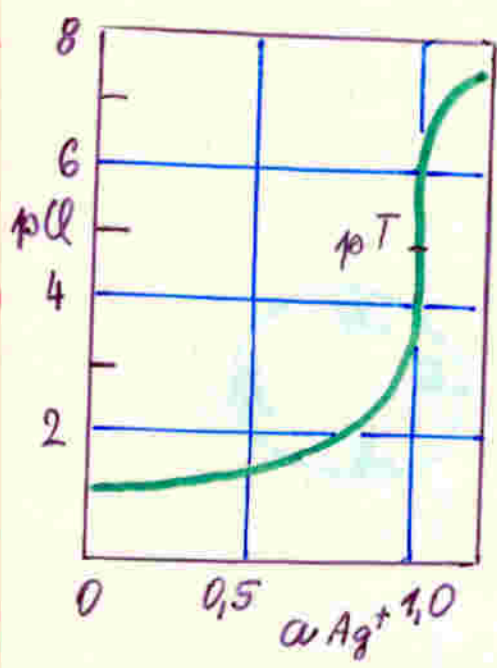
$$[X]_c = +\frac{[X]}{2} + \sqrt{\frac{[X]^2}{4} + K_s} \quad \text{ZANEDBÁNÍ} \Rightarrow [X]_c = [X]$$

$$2) x = [X]_c = \sqrt{K_s}$$

$$3) [M]_c = [M] + x, \quad x = [M]_c = [X]_0,$$

$$[M]_c = [M] + x, \quad K_s = [M]_c \cdot [X]_c = \{ [M] + x \} \cdot x \Rightarrow x^2 + [M]x - K_s = 0$$

$$x = -\frac{[M]}{2} \pm \sqrt{\frac{[M]^2}{4} + K_s} \Rightarrow [M]_c = \frac{[M]}{2} + \sqrt{\frac{[M]^2}{4} + K_s}$$



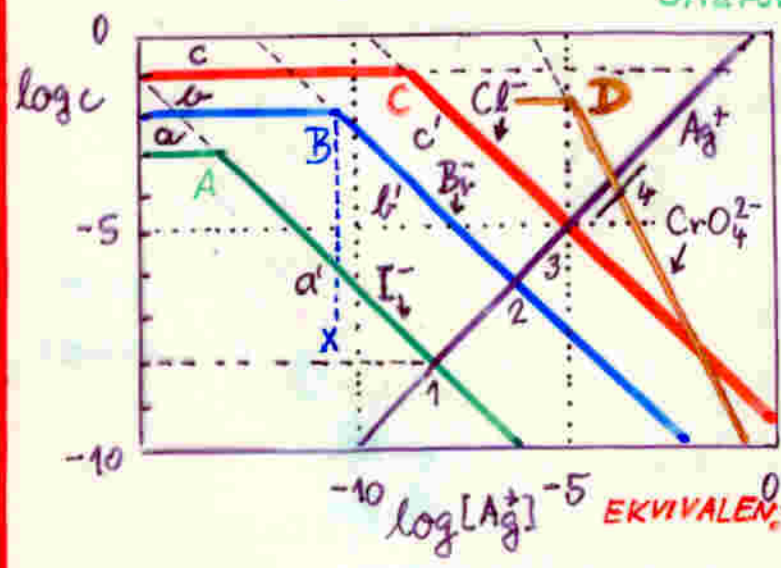
KONCENTRAČNÍ SKOK:  
 1) KONC. ROZTOKU  
 2) SOUČIN ROZP.  
 ↓  
 PŘESNOST

## LOGARITMICKÉ DIAGRAMY



$$\log [X] = \frac{1}{n} \log K_s - \left(\frac{m}{n}\right) \log [M] \quad \text{PŘÍMKA}$$

SMĚRNICE



0,001M  $I^-$ , 0,01M  $Br^-$ , 0,1M  $Cl^-$   
 $CrO_4^{2-}$

A, B, C, D počátek vylučování sraženiny

$a, b, c: \log [X] = \log c_x$   
 $a', b', c': \log [X] = \log K_s - \log [Ag^+]$

- 1 - rozpustnost  $c(AgI)$
- 2 - rozp.  $c(AgBr)$ , 3 -  $c(AgCl)$
- 4 - rozp.  $Ag_2CrO_4$

ad 4)  $[CrO_4^{2-}] = [Ag^+] / 2 \Rightarrow \log [CrO_4^{2-}] = \log [Ag^+] - 0,3 \Rightarrow$   
 průsečík křivky  $\log [Ag^+] - 0,3 = f(\log [Ag^+])$  s křivkou  
 $\log [CrO_4^{2-}] = f(\log [Ag^+])$  Dle bodu 3

## INDIKÁTORY PRO SRÁŽECÍ TITRACE

- 1) MOHROVA METODA princip:  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > K_s(\text{X})$   
nejdříve vzniká  $\text{AgX}$ , v bodě ekv.  $[\text{Ag}^+]$  dosáhne  
při **VHODNÉ** koncentraci  $\text{CrO}_4^{2-}$  hodnoty tak, aby bylo  
dosaženo  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

příklad: stanovení  $\text{AgCl}$

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,76 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{EKV}} = \sqrt{2,76 \cdot 10^{-10}}$$

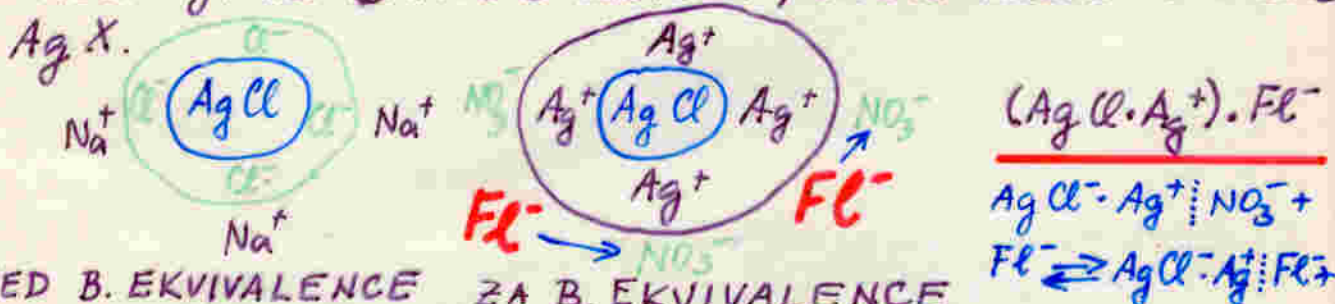
$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 3,93 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 3,93 \cdot 10^{-12} / (2,76 \cdot 10^{-10}) = \underline{1,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

prakticky však  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  - nevadí pak žl. zbarvení  
 $\text{Ag}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$   $\text{pH } 6-10 \times \text{HCrO}_4^- \text{ Ag}_2\text{O}$

- 2) FAJANSOVA METODA adsorpční indikátory

org. barviva - jejich kationty nebo anionty se selektivně  
adsorbují na  $\oplus$  nebo  $\ominus$  nabitým povrchu koloidních částic



PŘED B. EKVIVALENCE ZA B. EKVIVALENCE

de facto: IZOELEKTRICKÝ BOD (není totož. s B.E.) +  $\text{NO}_3^-$

ADSORPČNÍ INDIKÁTOR - jeho ionty adsorbované na vřazčinu  
mají jiné zbarvení než v roztoku (vliv polarizace)

VLIV PODMÍNEK: 1)  $\text{pH}$  - dostatečná disociace (Fluorescein  
 $\text{pH } 6,5-10$ , eosin  $\text{pH } 1-10$ )

2) ochranný koloid (např. dextrin) **X** koagulace

INDIKÁTOR	ZBARVENÍ v roztoku	adsorbovaný	STANOVENÍ <sup>21</sup>
1) FLUORESCEIN	žlutozelený	ružovo fialový	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
2) TETRA BROM- - FLUORESCEIN	oranžový	fialový	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$

3) VOLHARDOVA METODA - indikátor  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}$   
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$   
 Titrace iontů  $\text{Ag}^+$  odměrným roztokem  $\text{SCN}^-$ . Sraženina  $\text{AgSCN}$   
 a v ekvivalenci červený rozpust. komplex  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

- Stanovení  $\text{Ag}$  ve slitinách (ruší  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  - málorozp.  $\text{SCN}^-$ )  
 ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ruší zbarvením  $\odot$ )
- zpětná titrace (RETITRACE):  $\text{K} \odot \text{Cl}^-$  nebo  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  se  
 přidá nadbytek odměr.  $\odot$ -u  $\text{AgNO}_3$  a nezreag.  $\text{Ag}^+$  se  
 titruje odměr.  $\odot$ -em  $\text{NH}_4 \text{SCN}$ .

#### 4) GAY-LUSSACOVA ZÁKALOVÁ METODA

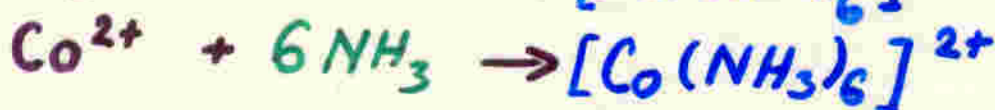
Titrace iontů  $\text{Ag}^+$  odměr.  $\odot$ -em  $\text{NaCl}$ . Před b. ekvival. - zra-  
 lený  $\odot$  - koloidní disperze  $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ . Vizoelektric-  
 ké'm bodě (blízko b. ekv.) - sraženina koaguluje - nad  
 ní čirý  $\odot$ . Přidání kapky  $\odot \text{NaCl}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{- zákal} \Rightarrow \text{pokračovat} \\ \text{- čirý} \Rightarrow \text{ztitrovat} \end{array} \right.$

Tabulka hodnot  $p_{\text{Cl}}$  - titrace 0,1M-NaCl roztokem 0,1M  $\text{AgNO}_3$

(%) 0,1M- $\text{AgNO}_3$	$p_{\text{Cl}}$	(%) 0,1M- $\text{AgNO}_3$	$p_{\text{Cl}}$
0,0	1,00	100,00	4,78
90,0	2,28	100,10	5,30
99,0	3,30	101,00	6,26
99,9	4,26	110,00	7,32

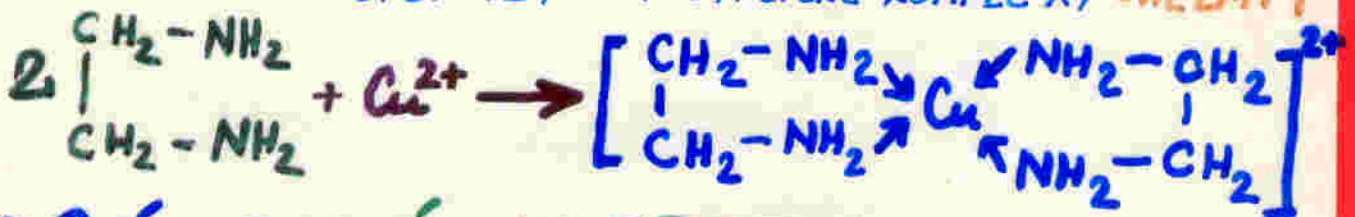
# KOMPLEXOMETRICKÉ (CHELATOMETRICKÉ) TITRACE

CENTRÁLNÍ ION - LIGANDY KOORDINAČNÍ VAZBA



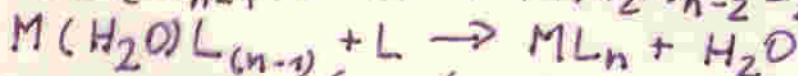
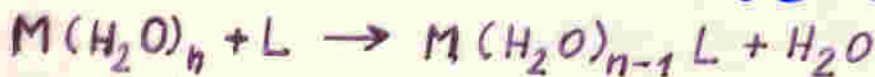
KOORDINAČNÍ ČÍSLO: 1-12, OBVYKLE 6, 4, 2

POLYDONOROVÉ LIGANDY  $\Rightarrow$  CYKlickÉ KOMPLEXY CHELÁTŮ



χηλή = CHELÉ = KLEPETO

## STUPŇOVITÁ TVORBA KOMPLEXŮ



TERMODYNAMICKÁ STÁLOST - KONST. STABILITY

KINETICKÁ NETEČNOST - RYCHLOST VSTAVENÍ ROVNOVÁHY

LABILNÍ KOMPLEXY - IHNEDE

INERTNÍ KOMPLEXY - POMALU



# KOMPLEXOTVORNÉ VLASTNOSTI KOVŮ

SCHWARZENBACH:

## 1) KATIONTY SE 2 NEBO 8 ELEKTRONY

$Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}$

- A) STABILNÍ EL. KONFIG., ELEKTRONY LIGANDŮ NEVSTUPOJÍ DO EL. HLADIN KATIONTŮ  $\Rightarrow$  PŘEVAŽUJÍ ELSTAT. INTERAKCE
- B) TERMODYNAMICKY MÁLO STABILNÍ – ROVNOVÁHA SMĚREM K DISOCIACI
- a) STABILITA KLESÁ V ŘADĚ:  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$   
(di fosforečnany, poly fosforečnany, aminopoly karb. kys.)
- b)  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$  (Mg a Ca chela'ty)
- c) STABILITA HALOGENOKOMPLEXŮ S IONTY KOVŮ TĚTO SKUPINY  
KLESÁ  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$  (S ROSTOUCÍM POLOMĚREM LIGANDU)
- d) STÁLÉ KOMPLEXY:  $M^{3+}$  S MALÝMI LIGANDY: (PREFERUJE SE TVORBA AKVO-KOMPLEXŮ)  
 $BF_4^-, AlF_6^{3-}, AlCl_4^-, Al(OH)_4^-$
- e) NEPOSKYTUJÍ AMMIN- A KYANO-KOMPLEXY

\* \* \*

## 2) KATIONTY S 18 ELEKTRONY

2A)  $Cu^+, Ag^+, Au^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$

snadná deforma-  
vatelnost v poli  
ligandů

- A) TVOŘÍ SE KOORDINAČNÍ VAZBA
- B) STABILITA KOMPLEXŮ JE TÍM VĚTŠÍ, ČÍM MENŠÍ JE.  
ROZDÍL ELEKTRONEGATIVIT CENTR. IONTU A LIGANDU  $\Rightarrow$   
 $Cu^+, Ag^+, Au^+ > Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$   
ELEKTRONEGATIVNĚJŠÍ
- KOMPLEXOTVORNÁ SCHOPNOST LIGANDŮ NAOPAK KLESÁ  
S ROSTOUCÍ ELEKTRONEGATIVITOU:  $C > N > O > F$   
 $I > Br > Cl > F$

## ZÁVĚR: STABILITA KOMPLEXŮ ROSTE (skupina 2A)



KATIONTY SKUPINY  $Cu$  A SKUPINY  $Zn$  TVORÍ PŘEDNOSTNĚ KOMPLEXY S  $NH_3$  A  $CN^-$  VE SROVNÁNÍ S  $H_2O, OH^-$

2 B)  $Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}$

ODOLÁVAJÍ VLIV LIGANDŮ, PŘEDNOSTNĚ  $OH^-$  SPÍŠE JAKO 1)

2 C) (18 + 2) ELEKTRONY

$Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}$  PŘECHOD MEZI 2A, 2B

\*\*\*

### 3) NEÚPLNĚ OBSAZENÉ d-orbity

A) MINIMÁLNÍ ATOMOVÉ OBJEMY

B) VELKÉ HODNOTY IONTOVÝCH POTENCIÁLŮ

C) VELKÁ DEFORMABILITA NEÚPLNÝCH d-ORBITŮ V POLI LIGAN.

PODPORUJE VZNIK KOORDINAČNÍCH VAZEB

- NEJSTABILNĚJŠÍ KOMPLEXNÍ SLOUČENINY

- KOMPLEXY KINETICKY INERTNÍ

NEJLÉPE ZNÁMA 1. ŘADA PŘECHODNÝCH PRVKŮ: Z NICH

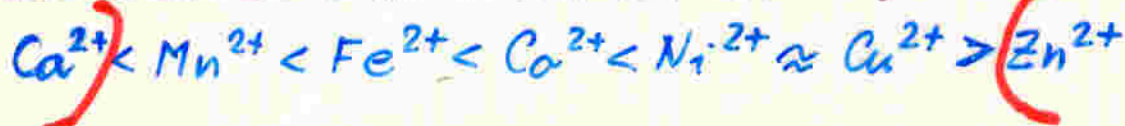
$Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$

STABILITA KOMPLEXŮ:  $\text{CN}^- > \text{OH}^-$



STABILITA KOMPLEXŮ:  $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$  (ELEKTRONEGATIVITA)

JE-LI DONOREM O, N, S, STOUPÁ STABILITA KOMPLEXU TĚHOŽ LIGANDU S RŮZNÝMI KATIONTY:



## LIGANDY

$\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ ,

..... ORGANICKÉ LÁTKY S VOLNÝM EL. PÁREM

NA S, N, O

ANALYTICKY ZAJÍMAVÉ KOMPLEXY: VLASTNOSTI:

TERMODYNAMICKY STABILNÍ

KINETICKY LABILNÍ rychle reagují

$\text{CN}^- \gg \dots$  Z ANORGANICKÝCH JEDNODONOROVÝCH LB.

ORGANICKÉ POLYDONOROVÉ LIGANDY:

• AMINOPOLYKARBOXYLOVÉ KYSELINY:

NITRILOTRIOCTOVÁ, ETHYLENDIAMINTETRAOCTOVÁ  
DIAMINCYKLOHEXAN TETRAKARBOXYLOVÁ

JSOU TO: TETRA DONOROVÁ AŽ HEXA DONOROVÁ

ČINIDLA - SKOVÝMI IONTY - STÁLE CYKLICKÉ  
KOMPLEXY (PĚTICLENNÉ CYKLY) 1:1  $\text{M}^+$  AŽ  $\text{M}^{4+}$

# KOMPLEXNÍ SLOUČENINY - ANALYTICKÝ VÝZNAM

KOMPLEXACE => ZMĚNA VLASTNOSTÍ IONTU

- náboj, zbarvení, reaktivnost
- citlivější a selektivnější důkaz
- snazší oddělení
- zbarvené k. => kvalita, spektrofotometrie
- stěle rozpustné k. => maskování, odměrné st.
- málo rozpustné k. => dělení, gravimetrie

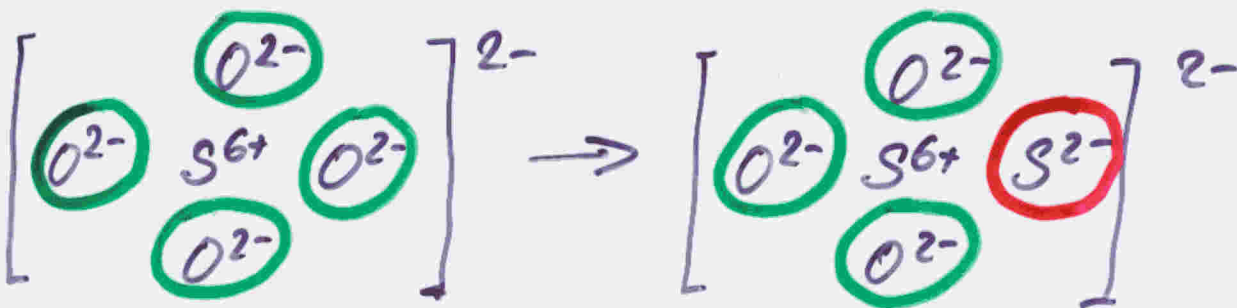
## KOMPLEXNÍ

KATIONTY      ANIONTY      NEELEKTROLYTY

- 1) Kationty: akvakomplexy  $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$   
 amminkomplexy  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$   
 smíšené kompl.  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$   
 nitroso komplexy  $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$   
 důkaz dusitanu  
 thiokyanátové k.  $[Fe^{III}(SCN)]^{2+}$

- 2) Anionty: halogenokomplexy  $[Al^{III}F_6]^{3-}$   
 $Hg^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}, Sn^{II,IV}, Sb^{III,IV}, Zn^{II}, Co^{II}$   
 (chloro- a bromo-komplexy)  
 kyanokomplexy  $[Ag(CN)_2]^{-}$   
 thiokyanatokompl.  $[Fe(SCN)_x]^{3-x}$   
 thio sulfátokompl.  $[Ag(S_2O_3)]^{-}$   
 hydroxokomplexy  $[Al(H_2O)(OH)_4]^{-}$   
 thiokomplexy:  $[AsS_3]^{3-}$   
 ( $As^{III,IV}, Sb^{III,IV}, Sn^{IV}, Hg^{II}$ )

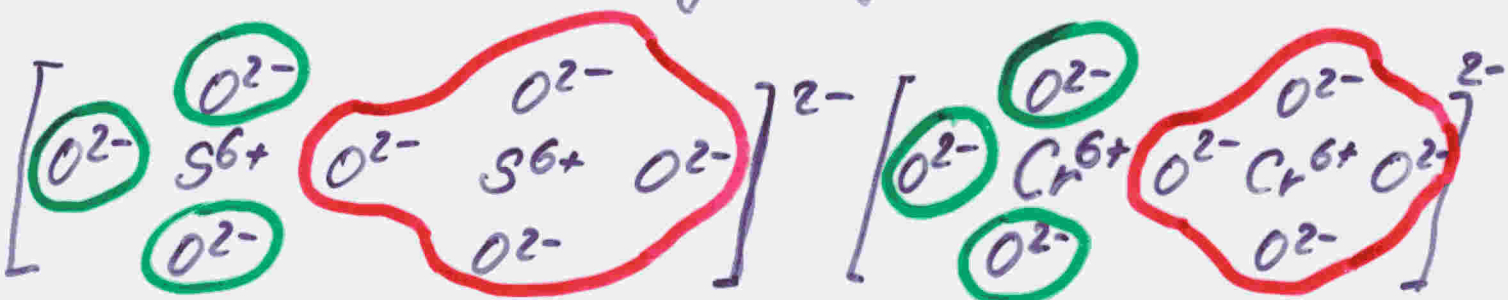
polykyseliny: anionty kyslíkatých  
kyselin = komplexní sloučeniny



$[\text{SO}_4]^{2-}$   
tetraoxosíran

$[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$   
monothio trioxosíran  
thiosíran

ISOPOLYKyseliny: - nahrad  $\text{O}^{2-}$  aniontem téže  
kyseliny



$[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$

$[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$

sulfato trioxosíran

chromato trioxochroman

HETEROPOLY Kyseliny: od kys. fosforečné, arseničné,  
křemičité

nahrazení kyslíkových aniontů anionty  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$



kyselina tetrakis-trimolybdato fosforečná

$(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$  - důkaz, dělení, stanovení **P**  
žlutá kryst. sraženina

$(\text{NH}_4)_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$   $(\text{NH}_4)_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$

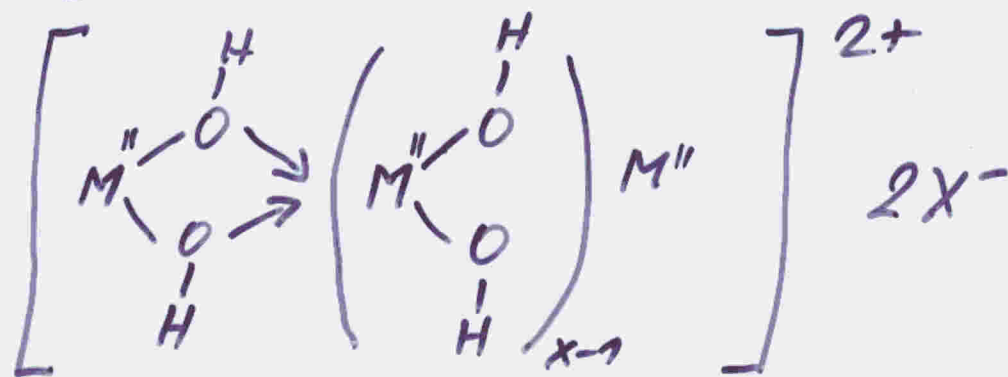
3) Neelektrolyty  $[Fe(SCN)_3]$   $[PtCl_4(NH_3)_2]$  (28)

## CHELA'TY

- cyklické komplexy (kationy, anionty, neelektrolyty)
- velmi výrazná změna vlastností (barva, reaktivita)
  - stabilnější než odpovídající nocyklické polydonorové komplexy

### anorganické ligandy

komplexní kationy v zásaditých solích



Vícejaderný komplexní kation - čtyřčlenné kruhy

Narůstání řetězcu° = sdružení hydroxidů° =>

pokles rozpustnosti, podobně sulfidy  
sdružení sulfidů°

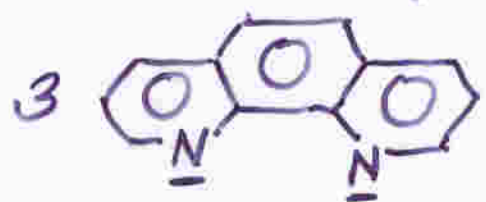
### organické ligandy

org. molekula se dvěma reaktivními skupinami  
(vhodně umístěné)

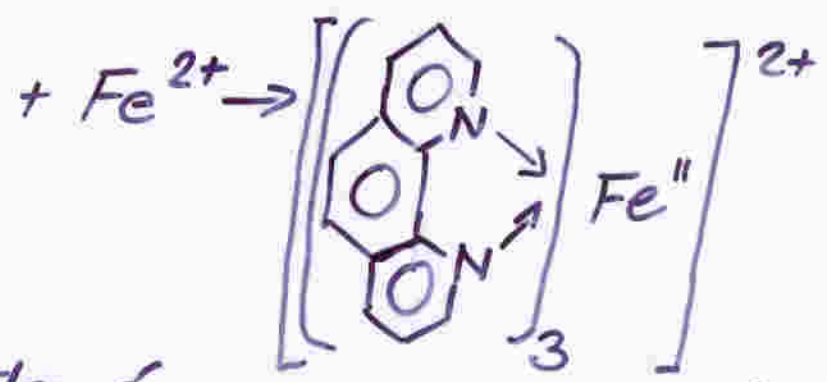
- aci skupiny - kyselé (nahraditelný  $H^+$ )  
-  $COOH$ , -  $N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$  (oximin. sk.) -  $SO_3H$  -  $OH$
- cyklo skupiny - zásadité (volný elektron. pár)  
-  $\bar{N}H_2$ ,  $=\bar{N}H$ ,  $=\bar{N}-$ ,  $=NOH$ ,  $=CO$ ,  $=CS$

organická molekula obsahuje:

- alespoň 2 cykloskupiny, žádnou aci skupinu



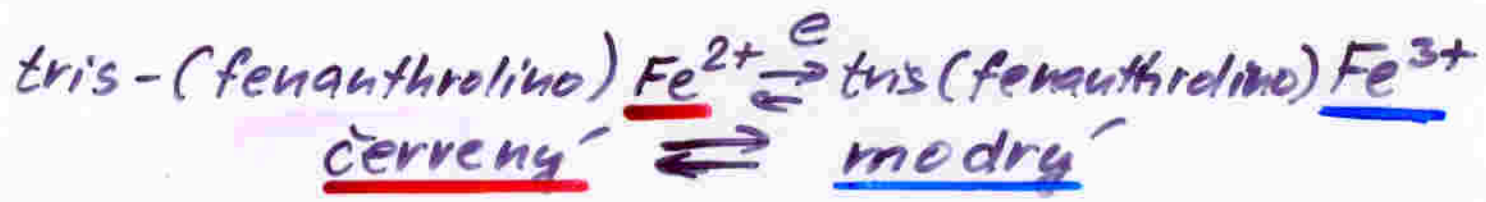
1,10 fenanthrolin



tris-(fenanthrolino)-železnatý  
chelátový kation  
červená barva

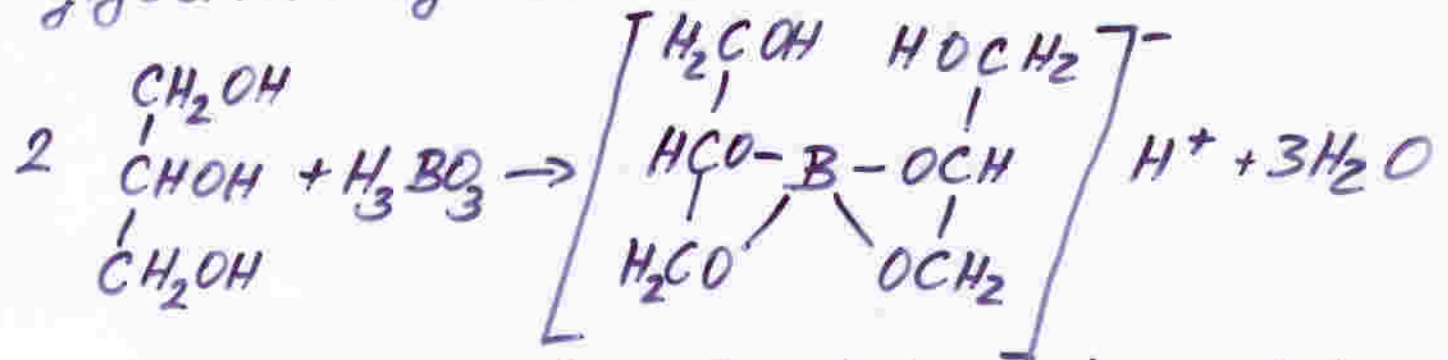
stabilní - 3 pětičlenné  
chelátové kruhy  
a přechodný kov

redoxní indikátor



- větší počet aci skupin než  $\sim$  (+) náboji centr. ionty  
 $\Rightarrow$  cyklický komplexní anion

glycerin + kys. boritá



kys. bis-(glycerino)-boritá

$H^+$  je v objemném chelátu méně poután než  
kationtem  $B^{3+}$  v kys. borité  $\Rightarrow$  lepší disociace

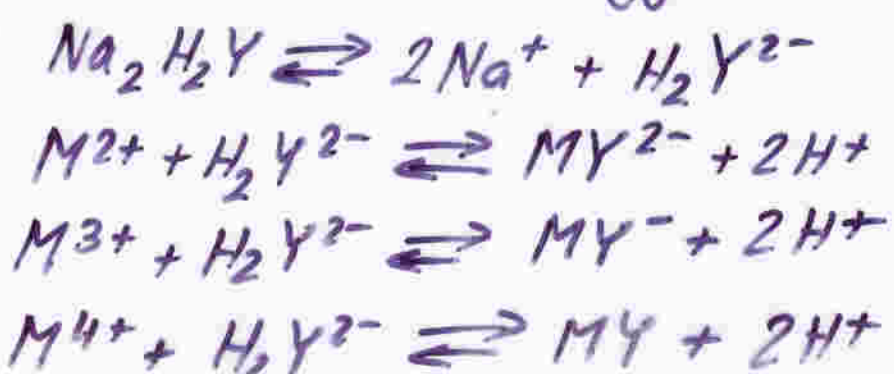
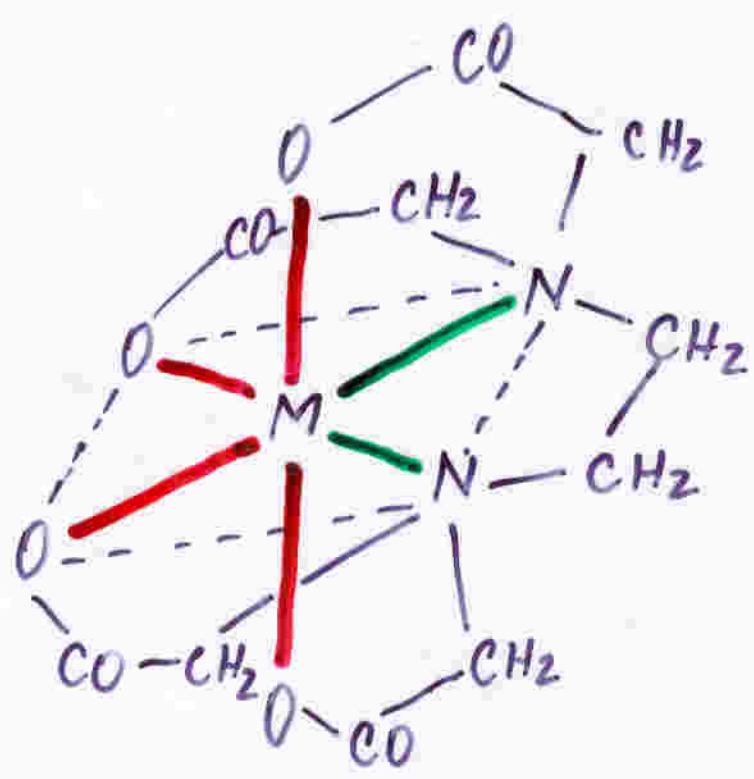
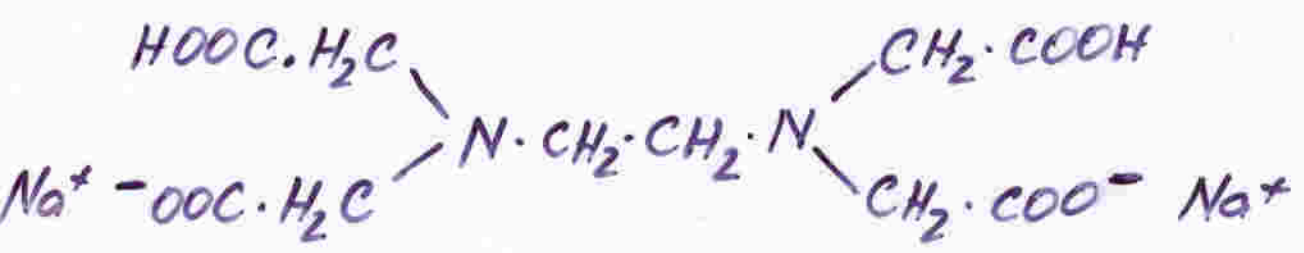
$\Rightarrow$  silnější kyselina  $\Rightarrow$  výraznější změna pH  
při titraci

# Aminopolýkarboxylové kyseliny

- cykloskupiny (-N= a =CO)
- aciskupiny (-COOH)

s většinou kationtů stále a ve vodě rozpustné komplexy ethylen diamin tetraoctová kyselina  $H_4Y$   
4 aciskupiny -COOH, 2 cykloskupiny -N=  
disodná sůl  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  - lépe rozp.

## CHELATON 3, KOMPLEXON III



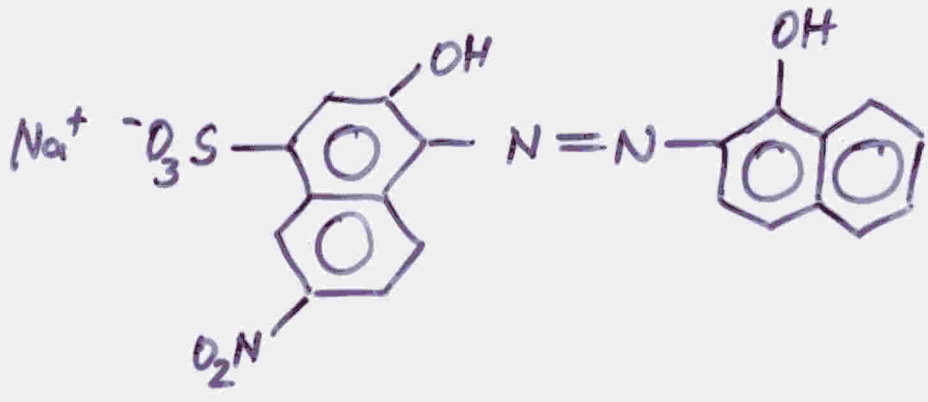
(jednomocné ionty tvoří jen málo stále komplexy.)



- Komplexometrické (chelatometrické) indikátory
  - vznik chelátu s ionty kovů - mají menší stabilitu než komplexy kovů s chelatomem a jsou barevné
  - Konec titrace - komplex indikátoru s kovem se rozloží a zmizí zbarvení - chelatomát je bezbarvý

• eriochromčerná T

titrace  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$   
 $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$

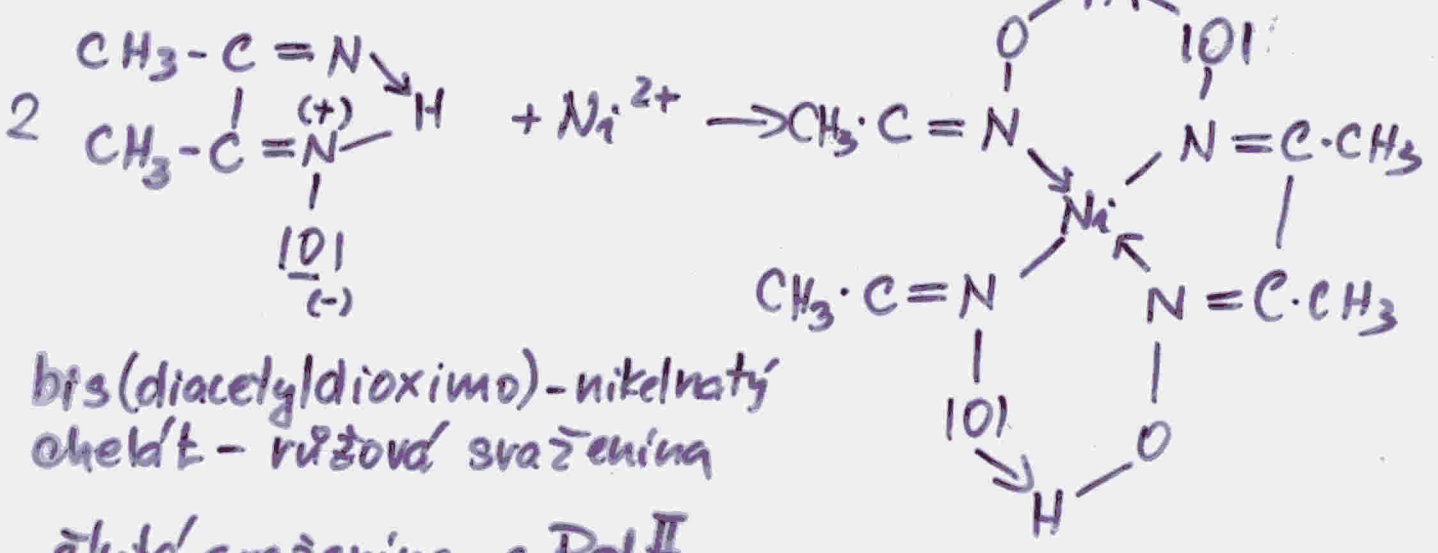


dále: murexid, xylenolová oranž

• Cyklické komplexní neelektrolyty (vnitřně komplexní sloučeniny)

- výrazně zbarvené, nerozpustné ve vodě, rozp. v org.
- obsahují současně aci- a cyklo- skupiny
- selektivní reakce

diacetyldioxim = ČUGAJEVOVO ČINIDLO

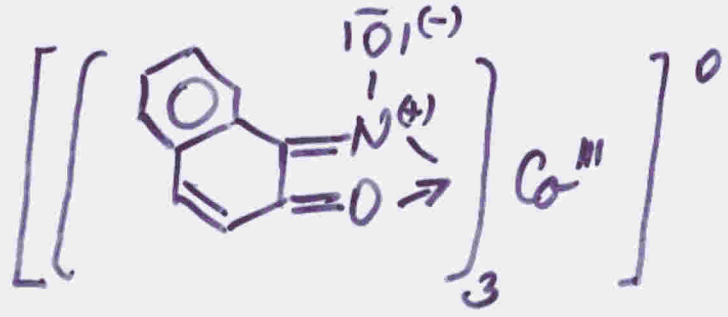


bis(diacetyldioximo)-nikelnatý chelát - vůžová sraženina

žlutá sraženina s  $\text{Pb}^{2+}$

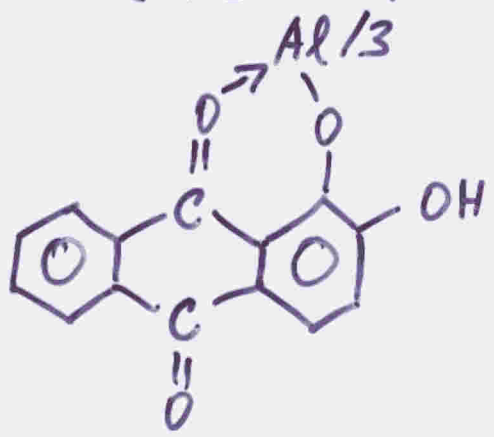
Neutrální cheláty (sdrácetyl/dioximeem a další)

- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol s  $Co^{III}$  v  $CH_3COOH \Rightarrow$  červená svazek



ILINSKÉHO ČINIDLO

- tris-(alizarin) - hlinitý chelát

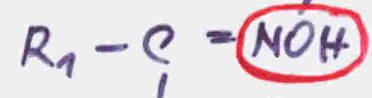


vybarvování hydroxidů (laků)

„červený lak“  $Al^{III}, Mg^{II}$

Funkčně analytické skupiny

jsou kombinace aci- a cyklo- skupin, které dávají s určitým kationtem podobné reakce, např.



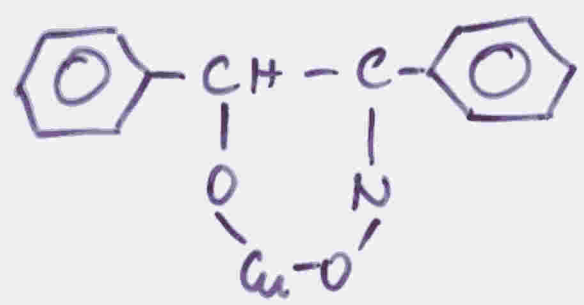
$R_1, R_2, R_3$  - radikály



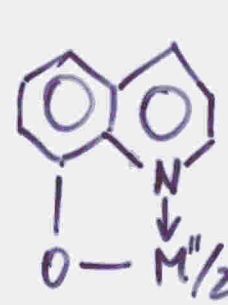
$R_3$  může být H nebo OH

poskytuje s  $Ni^{2+}$  vždy červené/oranžové cheláty málo rozp. v  $H_2O$

Cu - stanovení - benzoinoxim (kupron)



v  $NH_3$  zelená svazek

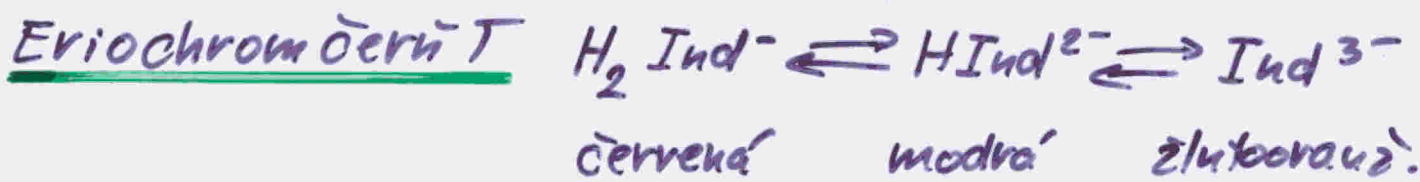


oximát  
 $\beta$ -hydroxy -  
Chindolin  
+ kation

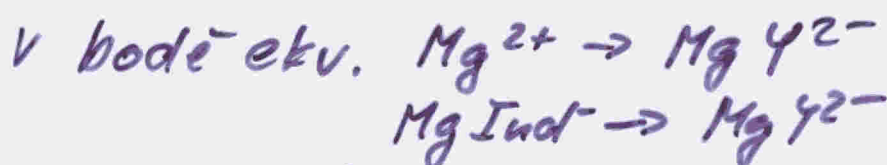
gravimetrie nebo  
bromatometrická tit.

## Metalochromní indikátory

- Před titrací  $M^{n+}$  V roztoku přítomno
- Po přidání indikátoru  $M^{n+}$ ,  $MInd$  (zbarvený komplex)
- Po přidání chelatorky  $M^{n+}$ ,  $MY^{(n-4)}$ ,  $MInd$   
 $H_2 Y^{2-}$  v průběhu titr.
- Těsně před ekvival. b.  $MY^{(n-4)}$ ,  $MInd$
- V bodě ekvivalence  $MY^{(n-4)}$ ,  $Ind^{n-}$  (změna b.)



při pH 7-11 je modrý, kov zde tvoří červené komplexy



$Mg, Zn, Cd, Pb, Mn$ , pH = 10

Xylenolová oranž (sulfoftaleinové barvivo)  $H_5 Ind$   
 pH 1-6 žlutý, cheláty kovů červené, fialové  
 $Bi, Th$ , pH 1-3,  $Hg, Cd, Zn, Pb$ , pH 5-6

Fluorexon (na bázi fluoresceinu)  $H_6 Ind$

$Ca^{2+}$  v přítomnosti  $Mg^{2+}$  (nadbytek)  
 žlutozelená fluorescence  $\rightarrow$  světle růžová (ekv.)

Murexid (amonná sůl kys. purpurové)

$Ca$  při pH 10 červená  $\rightarrow$  modrofialová (ekv.)

# CHELATOMETRICKÉ TITRACE

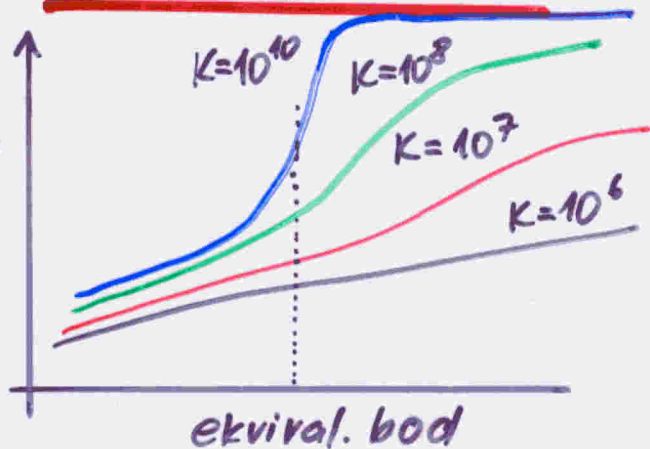
disodná sůl EDTA - chelaton 3

$pK_1 = 1,99$   $pK_2 = 2,67$   $pK_3 = 6,16$   $pK_4 = 10,26$

s kationty tvoří málo disociované, stabilní, rozpustné komplexy  $MY^{(n-4)+}$

- podmíněné konstanty stability, závislost na pH

## TITRAČNÍ KŘIVKY



$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K' = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

závislost na konst. stability

koeficienty vedlejších reakcí

$$\alpha_M = [M']/[M] \quad \alpha \geq 1$$

$$\alpha_L = [L']/[L]$$

$$pM = f(V)$$

$$pM = -pK_{ML} + \log [L]/[ML]$$

v ekvivalenci platí  $[M]_{ekv} = [L]_{ekv}$

$$[ML]_{ekv} = c_M$$

$$pM_{ekv} = -pK_{ML} + \log [M]_{ekv} - \log c_M$$

$$pM_{ekv} = \frac{1}{2} (pc_M - pK_{ML})$$

- Průběh titrace:
- vizuálně (metalochromní ind.)
  - potenciometricky (elektrody)

# STANDARDIZACE ODMĚRNÉHO ROZTOKU 0,05M CHELATONU3

PbCl<sub>2</sub>, urotropin (tlumič), xylenol. oranž  
fialově červená → citronově žlutá



1 cm<sup>3</sup> 0,05M chelatonu3 ~ 0,05 mmol H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> ~ 0,05 mmol  
Pb ~ 13,91 mg Pb

## STANOVENÍ Mg<sup>2+</sup>



1 cm<sup>3</sup> 0,05M chelatonu3 ~ 0,05 mmol H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> ~ 1,21 mg Mg<sup>2+</sup>

rozorek (Mg<sup>2+</sup>) + tlumič NH<sub>4</sub>Cl / NH<sub>4</sub>OH + eriochromčerní  
vínově červená → modrá

## STANOVENÍ Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> VEDLE SEBE V JEDNOM VZORKU

Princip: 1. část vzorku - titruje se selektivně Ca<sup>2+</sup>  
na fluorexon: žlzel. → růž., 2MKOH  
2. část vzorku - Ca + Mg na eriochromčerní  
aliquoty  
 $\log K_{CaY} = 10,7 > \log K_{MgY} = 8,7$

1. Titrace Ca: fluorexon, 2MKOH,

2. Titrace Ca + Mg: eriochromčerní, NH<sub>4</sub>Cl / NH<sub>4</sub>OH

Obsah Mg se počítá z rozdílu spotřeb.