ODMĚRNÁ ANALÝZA

Odměrná analýza

- odměrná = volumetrická = titrační analýza
- odměřuje se V titračního činidla (spotřeba do tzv. ekvivalenčního bodu)

$$A + B \leftrightarrow AB$$

B – titrační činidlo, A – titrovaná látka

- určení ekvivalenčního bodu
  - vizuálně (indikátory) subj. m.
  - instrumentálně (měřená veličina, fyz.chem. met.), obj. m.
- reakce musí být rychlé (ustalování rovnováhy)

Typy reakcí → dělení odm. metod

- metody založené na:
  - 1) kombinaci iontů
  - 2) přenosu elektronů

1)

- neutralizační (titrace) analýza
  - acidimetrie (kyselina)
  - alkalimetrie (báze)
- srážecí titrace – argentometrie (Ag^+)
- komplexometrické titrace
  - chelatometrie (H_2Y^{2-})
  - merkurimetrie (Hg^{2+})

Typy reakcí → dělení odm. metod

2)

- oxidimetrická titrace
  - manganometrie (MnO_4^-)
  - cerimetrie (Ce^{4+})
  - dichromatometrie ($Cr_2O_7^{2-}$)
  - bromatometrie (BrO_3^-)
  - jodometrie (I_2)
- reduktometrické titrace
  - titanometrie (Ti^{3+})
  - chromometrie (Cr^{2+})
  - jodometrie ($S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-})

Odměrné nádobí

- odměrný válec (ČSN 704117, 704118) na vylití
- odměrné baňky (ČSN 704106) na dolití
- pipety (ČSN 704119, 704120) na vylití (15 sekund) nevyfukujeme!!!
  - dělené
  - nedělené
  - automatické (s pístem), mikropipety
- byrety (ČSN 704130) na vylití (30-60 sekund)
  - paralaktická chyba, kalibrace od nuly

Kalibrace odměrného nádobí

- objem kalibrován při 20°C
- při jiné teplotě korekce
- změna koncentrace roztoku je ± 0,02% rel. při $\Delta t = \pm 1°C$
- roztažnost skla

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot [1 + \alpha \cdot (t_2 - t_1)] \qquad \alpha = 2{,}65 \cdot 10^{-5} \quad [cm^3 \cdot K^{-1}]$$

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

KS – Kavalier Sázava

Kontrolní kalibrace – pro přesná stanovení

- postup: za dané teploty a atmosférického 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

Kontrolní kalibrace – pro přesná stanovení

- tabulková hodnota – udává v závislosti na teplotě hmotnost vody, vymezující při 20°C a 760 torr objem 1000 cm^3
- údaj zahrnuje:
  - korekci na roztažnost vody s teplotou
  - korekci na vztlak vzduchu (baňka, závaží)
  - hustota vzduchu korig. na teplotu a obsah H_2O par (50%)
  - korekci na roztažnost skla s teplotou
- tab. hodnota platí při 760 torr a stejné teplotě vody a vzduchu; liší se tlak a tepl. H_2O a vzduchu, uplatní se korekce: $\Delta V = m\left[(760{,}0 - p)\cdot 1{,}4 + \left(t_{rz} - t_{H_2O}\right)\cdot 4\right]\cdot 10^{-6} \quad \left[cm^3\right]$

Příklad

- Jaký objem má baňka (odměrná) na 250 cm^3 při norm. teplotě (20°C), váží-li voda (17°C) v baňce naplněné po značku 249,12 g. Teplota vzduchu 21°C, barometrický tlak je 771 torr.
- Řešení:

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

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

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

Příklad

- pro vymezení správného objemu v odměrné baňce by měla voda mít hmotnost

  249,41 g ……. 250 cm^3

  vážením bylo zjištěno

  249,12 g ……. x cm^3

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

Objem skutečný baňky při 20°C je 250 – 0,29 =

= <u>249,71 cm^3</u>

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

- Příklad: Vypočtěte, kolik H_2O by bylo třeba navážit za tlaku 760 torr při teplotě vody i vzduchu 23°C, 50% vlhkost, aby vymezila při 20°C a tlaku 760 torr objem 1000 cm^3?
- Postup řešení

1) vypočte se hmotnost 1000 cm^3 při 23°C H_2O z tabulek →

$$\rho_{H_2O}(23°C) = 0{,}997533\ g \cdot cm^3 \rightarrow m_1 = 997{,}533 g$$

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

2) zjistíme, jaké hodnoty m_2 mosazného závaží je třeba použít pro odvážení 1000 cm^3 H_2O 23°C teplé na vzduchu; prázdnou baňku vytárujeme naplníme vodou a zvážíme

dle ARCHIMEDOVA ZÁKONA platí

$$m_1 - \rho_{vz} \cdot 1000 = m_2 - \rho_{vz} \cdot \frac{m_z}{\rho_z}$$

$\rho_z = 8{,}4\ g \cdot cm^{-3}$ *mosaz*

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

Hustota suchého vzduchu při 23°C z tabulek : $1{,}19227.10^{-3}$ g.cm^{-3}. Tenze vodní páry při 23°C je 21,086 torr. Při 50% vlhkosti je poloviční ≈ 10,534 torr. Parciální tlak suchého vzduchu je 760-10,534 = 749,466 torr

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

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

Z tabulek: Hmotnost nasyc. vodní páry v 1 cm^3 při 23°C je $2{,}062.10^{-5}$g

$$50\%\ vlhkost \rightarrow \tfrac{1}{2}\ tj.\ 1{,}032\cdot 10^{-5}\,g \rightarrow \rho_{vz}(23°, 50\%\ vlh., 760 torr) =$$

$$= (1{,}17574\cdot 10^{-3} + 1{,}032\cdot 10^{-5})\,g/cm^3 = \rho_{vz} = \underline{1{,}1860\cdot 10^{-3}\,g\cdot cm^{-3}}$$

Nyní spočítáme m_2

$$m_2 = \frac{\rho_{H_2O}(23°)\cdot 1000 - \rho_{vz}\cdot 1000}{1-\rho_{vz}/\rho_z} =$$

$$= \frac{997{,}533 - 1000\cdot 1{,}186\cdot 10^{-3}}{1-1{,}186\cdot 10^{-3}/8{,}4} = 996{,}508g$$

je třeba na vyvážení 1000 cm^3 H_2O při 23°C

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

3) Baňka 1000 cm^3 (20°C) má při (23°C) objem daný roztažností skla:

$$V_{23} = V_{20}\left[1+\alpha(t-20)\right] = 1000\left[1+2{,}65\cdot 10^{-5}\cdot(23-20)\right] =$$

$$= \underline{1000{,}080\ cm^3}$$

k hodnotě m_2 je třeba přidat

$$\Delta m = 0{,}080\cdot 0{,}99753 = 0{,}080 g \rightarrow$$

$$\rightarrow m = m_2 + \Delta m = \underline{996{,}588 g}$$

Výsledek: 1000 cm^3 při 20°C a 760 torr odpovídá 996,588 g H_2O 23°C teplé, odvážené při 23°C tlaku atmosférickém 760 torr a vlhkosti vzduchu 50%

Příprava roztoku o dané koncentraci

1) navážení (hod. sklo, zábrus. váž., lodička)
2) kvantitativní převod do odměrné baňky po rozpuštění v kádince (po tyčince, nálevkou, nepotřísnit zábrus)
3) temperace baňky a roztoku, promíchání (obj. kontrakce)
4) doplnění po značku
5) promíchání
6) převod roztoku do zásobní lahve

Pipetování

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 kádinky
3) necháme volně vytéci, počkáme 15-20 sekund a konec pip. otřeme o stěnu nad, nevyfukujeme!!!
4) nakonec pip. vypláchneme dest. vodou a dáme do stojanu

Titrování

1) byreta se plní nálevkou 2 cm nad nulovou značku
2) po odložení nálevky se kohoutem nebo tlačkou odpustí
3) vzorek do titr. baňky, indikátor, činidla
4) mícháme krouživými pohyby levou rukou, pravou regulujeme přid. titr. činidlo
5) před koncem titrace opláchneme stěny titr. baňky vodou ze střičky a po kapkách dotitrujeme
6) počkáme 20-30 sekund (stékání roztoku) a odečteme spotřebu, odhadujeme setiny ml
7) opakujeme s alikvotními roztoky 2x až 3x (většinou titrač. činidla už přidáváme rychle, pomalu dotitrujeme)
8) vypočteme střední spotřebu a z ní výsledek analýzy

Koncentrace roztoků

- obsah složky v roztoku: SI od 1.1. 1980, ČSN 011300:
  - v jednotkách látkového množství [mol], [mmol]
  - v koncentraci
    - látkové [$mol.dm^{-3}$] ≈ M [$mol.l^{-1}$]
    - hmotnostní [$g.l^{-1}$], [$g.dm^{-3}$], [$mg.l^{-1}$]
    - objemové [$l.l^{-1}$], [$dm.dm^{-3}$]
  - pomocí zlomků
    - látkových [$mol.mol^{-1}$] → bezrozměrné
    - hmotnostní [$kg.kg^{-1}$] → bezr., x 100 = [%]
    - objemových [$dm^3.dm^{-3}$] → bezr., x 100 = [%]

Koncentrace roztoků

- definice látkového množství: **1 MOL** – takový počet elementárních částic, jako je počet C-atomů v 0,012 kg nuklidu $^{12}_{6}C$
- elementární částice: atom, molekula, ion, elektron, zlomek molekuly, atomu, iontu, který odpovídá 1 elektronu nebo H (chemický ekvivalent) také násobek …

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

  např.: 1 mol (H_2SO_4 / 2)

Koncentrace roztoků

- jednotkové látkové množství má extenzivní vlastnosti: 1 mol má:
  - molární hmotnost – číselně = rel.mol.hm.

    zápis:$M(H_2SO_4)=98{,}08\ g.mol^{-1}$,$1mol \approx 98{,}08\ g\ H_2SO_4$
  - molární objem $M/\rho = V_m$ ($dm^3.mol^{-1}$)

    V_m (H_2O), 25°C, je 18,07 cm^3
  - náboj (1 mol iontů $Cu^{2+} \approx 1{,}93.10^5\ C.mol^{-1}$)

Poměry látkových množství v ekvivalenci

$NaOH + HCl \leftrightarrow NaCl + H_2O \quad n(NaOH) = n(HCl) = n(NaCl)$

$2NaOH + H_2SO_4 \leftrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 1mol\ H_2SO_4 \approx 2moly$

NaOH → poměr lát. množ. v ekvivalenci je

$$n(NaOH) : n(H_2SO_4) = 2:1$$

$$n(NaOH) = 2n(H_2SO_4)$$

nebo také: n molů NaOH ≈ n molů chem, ekvivalentů ($H_2SO_4/2$) ≈ ekvivalentní 1 molu H^+

$$n(NaOH) = n(H_2SO_4 / 2)$$

milimol ≈ mmol – při titracích (vhodnější množství)

1000 ml 0,1 M HCl ≈ 0,1 mol HCl → 1 ml obsahuje 0,1 mmol

Látkové množství v mmol v daném objemu je pak rovno

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

Výpočet změny koncentrace látky při reakci

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

Příklad: 100 ml 0,1 M HCl + 90 ml 0,1 M NaOH

c (HCl) = ?

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

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

Výsledek analýzy

- hmotnostní jednotky % (m/m, m/v, v/v)

  ppm = 10^{-4} %, ppb = 10^{-7} %

  (pars per million; pars per billion)
- koncentrace v $mol.l^{-1}$, $mg.l^{-1}$

$$x(\%) = (m_A / z) \cdot 100 = \frac{n_A \cdot M_A}{z} \cdot 100 \qquad z \ldots navážka$$

- alikvotní část vzorku – alikvotní objem V_a z celkového $V_0 \rightarrow$

$$x(\%) = (m_A / z) \cdot \frac{v_0}{v_a} \cdot 100 \qquad (m_A \ je \ v \ V_a)$$

Stechiometrické vztahy a poměry v ekvivalenci u odměrných metod

a) def. zlomky at., iontů, mol., odpovídající 1 chem. ekvivalentu (1H^+ acidobasické reakce, 1e^- redox.)

$$1mol\ e^- \cong 1mol\left(\frac{KMnO_4}{5}\right) \cong 1mol\left(\frac{Fe^{2+}}{1}\right) = 1mol\left(\frac{C_2O_4^{2-}}{2}\right)$$

$$roztok\ KMnO_4; c(KMnO_4/5) = 0{,}1mol \cdot l^{-1} \approx [(158{,}04/5)\cdot 0{,}1]$$

$$gramů\ KMnO_4\ v\ 1\ litru\ roztoku, M(KMnO_4) = 158{,}04g \cdot mol^{-1}$$

$$1ml\ obs.\ 0{,}1mmol\ (KMnO_4/5) \approx 0{,}1mmol(Fe^{2+}) \approx$$

$$\approx 0{,}1mmol\ (H_2C_2O_4/2) \rightarrow 1ml\ 0{,}1M\ (KMnO_4/5) \approx$$

$$\approx 5{,}58mg\ Fe^{2+} \approx 6{,}30mg\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

Stechiometrické vztahy a poměry v ekvivalenci u odměrných metod

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

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$n\left(MnO_4^-\right) : n\left(Fe^{2+}\right) = 1:5$$

titrační činidlo: c($KMnO_4$) = 0,02 mol.l^{-1}

$$1ml\ 0{,}02M\ KMnO_4 \cong 0{,}02mmol\ KMnO_4 \cong 0{,}1mmol\ Fe^{2+}$$

$$\approx 5{,}58mg\ Fe^{2+}$$

Příklady výpočtů titračních stanovení dle a), b)

Stanovení obsahu CO_2 v bezv. Na_2CO_3 titr. 0,1M HCl na m.o.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \leftrightarrow H_2O + CO_2 + 2NaCl$$

$$M(Na_2CO_3) = 105{,}98\ g \cdot mol^{-1}$$

$$M(ch.ekv.) = M(Na_2CO_3 / 2) = 52{,}99\ g \cdot mol^{-1}$$

$$M(CO_2) = 44{,}01\ g \cdot mol^{-1}$$

$$M(ch.ekv.) = M(CO_2 / 2) = 22{,}00\ g \cdot mol^{-1}$$

Stanovení obsahu CO_2 v bezv. Na_2CO_3 titr. 0,1M HCl na m.o.

- provedení: $600{,}0 mg\ Na_2CO_3 \rightarrow V_0 = 100 ml; V_a = 10 ml$
  spotřeba $V_{ekv} = 10{,}5 ml\ HCl; c = 0{,}11 mol.l^{-1}$
- a) $1 mol.ch.ekv. \cong 1 mol\ H^+ \cong 1 mol\ HCl \cong 1 mol\ (CO_2/2) \cong$
  $\cong 1 mol\ (Na_2CO_3/2)\ t.j.$:

  1 ml 0,1 M HCl obsahuje 0,1 mmol HCl, reaguje s 0,1 mmol (Na_2CO_3/2) ≈ 5,29 mg Na_2CO_3, odpovídá 0,1 mmol (CO_2/2) ≈ 2,2 mg CO_2 → **výpočet:**

  $1 ml\ 0{,}11 M\ HCl \approx 0{,}11 mmol\ HCl \approx 0{,}11 mmol\ (CO_2/2)$

  v 10 ml alikvotu je při spotř. 10,5 ml HCl:

  $10{,}5 \cdot 0{,}11 mmol\ (CO_2/2)$

Stanovení obsahu CO_2 v bezv. Na_2CO_3 titr. 0,1M HCl na m.o.

ve 100 ml původního roztoku:

$$10{,}5 \cdot 0{,}11 \cdot 10 \; mmol \; CO_2 / 2$$

v navážce:

$$10{,}5 \cdot 0{,}11 \cdot 10 \cdot 22{,}00 \left(M(CO_2/2)\right) \cdot 10^{-3} \; g \; CO_2 = \underline{0{,}2541 g}$$

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

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

$$V_{ekv}, V_0, V_a \; [ml]; \; c_T \left[mol \cdot l^{-1} = mmol \cdot ml^{-1}\right]; \; m[g];$$

$$M(ch.ekv.) \left[g \cdot mol^{-1}\right]; \; M(ch.ekv.) \cdot 10^{-3} \; \left[g \cdot mmol^{-1}\right]$$

Stanovení obsahu CO_2 v bezv. Na_2CO_3 titr. 0,1M HCl na m.o.

- b) $1mol\ Na_2CO_3 \approx 2mol\ HCl \approx 1mol\ CO_2$

poměr lát. množství v ekvivalenci

$$n(CO_2) : n(HCl) = 1 : 2$$

1 ml 0,1 M HCl obsahuje 0,1 mmol HCl, reaguje s 0,05 mmol Na_2CO_3 tj. 5,29 mg Na_2CO_3, vzniká 0,05 mmol CO_2 (2,20 mg)

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

n_A/n_T – poměr látkového množství stanovené 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

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

Příklad: Standardizace roztoku NaOH na kys. šťavelovou

$$2NaOH + HOx \leftrightarrow Na_2Ox + H_2O \quad Ox = oxalát$$

$$n(NaOH) : n(HOx) = 2:1 \quad NaOH \approx T, HOx \approx S$$

$$c_T = \frac{n_T}{V_T}; c_T = \frac{(n_T / n_s)_{ekv} \cdot V_s \cdot c_s \cdot 10^{-3}}{V_T} \cdot 1000 \left[mol \cdot l^{-1}\right]$$

c_T – koncentrace titračního roztoku (NaOH)

$(n_T/n_s)_{ekv}$ – poměry látkových množství v ekvivalenci

V_s, c_s – objem a koncentrace rozt. standardní látky

V_T – spotřeba titračního roztoku

Stanovení titru

- faktor odměrného roztoku $$f = \frac{V_{teo}}{V_T}$$
  - číslo, kterým se násobí přibližná koncentrace odměrného roztoku a získá se jeho přesná koncentrace
  - např. cca 0,1 M NaOH, f(NaOH) = 1,0156 → c(NaOH) = = 0,1.1,0156 = 0,10156 mol.l^{-1}
- vyhodnocení titrací: 1. titrace orientační, 3x opakujeme, odlehlou hodnotu (statisticky) vyloučíme, titrace opakujeme a počítáme aritmetický průměr ze 3 hodnot a směrodatnou odchylku (přesnost stanovení)

Acidobazické titrace

- vodné prostředí, nevodné prostředí $(CH_3)SO$, EtOH, C_6H_6, HAc
- voda – vysoká hod. diel. konstanty → dokonalá disoc. elek.

Teorie kyselin a zásad:

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

kyselina ↔ H^+ + zásada (konjugovaný pár)

$$HB \leftrightarrow H^+ + B^-$$

Acidobazické titrace

kyselina zásada

$$HCl \leftrightarrow Cl^- + H^+$$

$$CH_3COOH_2^+ \leftrightarrow CH_3COOH + H^+$$

acetacidium

$$H_3O^+ \leftrightarrow H_2O + H^+$$

oxonium

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$$

$$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$$

kyselina zásada

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$$

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$$

$$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$$

$$NH_3 \leftrightarrow NH_2^- + H^+$$

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$Al(OH_2)_6^{3+} \leftrightarrow [Al(OH_2)_5OH]^{2+} + H^+$$

Acidobazické titrace

- acidobazické (protolytické) reakce – mezi dvěma konjugovanými páry
  - H^+ není v roztoku samostatně

$$HAc \leftrightarrow H^+ + Ac^-$$

$$H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$$

$$HAc + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Ac^-$$

$$kys\,1 + baze\,2 \leftrightarrow kys\,2 + baze\,1$$

Acidobazické titrace

- silná kyselina je konjugována se slabou bazí a naopak

$$H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$$ silná kyselina

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$ silná báze

- rozpouštědla:
  - amfiprotní (H_2O, MeOH, EtOH, HAc, NH_4Cl)
  - protofilní (zásaditá, zvětš. sílu kyselin; ether ≈ $(Et)_2O$, dioxan $C_4N_8O_2$, DMF ≈ $HCON(CH_3)_2$, DMSO $(CH_3)_2SO$)
  - protogenní (kyselá, snižují sílu kyselin, HCl, HF)
  - aprotická (benzen, tetrachlormetan)

Acidobazické titrace

- amfiprotní rozpouštědla → autoprotolýza

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$2NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$$

$$2HAc \leftrightarrow Ac^- + AcH_2^+$$

obecně: $2HR \leftrightarrow H_2R^+ + R^-$

autoprotolytická konstanta:

$$K_{HR} = a\left(H_2R^+\right) \cdot a\left(R^-\right)$$

Disociace kyselin a zásad

- disociace slabé kyseliny

$$HB + H_2O \leftrightarrow B^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{a\left(B^-\right)\cdot a\left(H_3O^+\right)}{a\left(HB\right)\cdot a\left(H_2O\right)} \Rightarrow K_a\left(HB\right) = \frac{a\left(B^-\right)\cdot a\left(H_3O^+\right)}{a\left(HB\right)}$$

termodynamická disociační konstanta kyselosti

$$c \leq 10^{-4}\ M \Rightarrow a_B \rightarrow [B] \Rightarrow \textit{koncentrační konstanta}$$

$$K_{HB} = \frac{[B^-]\cdot[H_3O^+]}{[HB]} \approx \frac{[B^-]\cdot[H^+]}{[HB]}$$

kyselá disociační konstanta kyseliny

Disociace kyselin a zásad

- disociace slabé báze B

$$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$$

$$K_B = \frac{[BH^+]\cdot[OH^-]}{[B]}$$ bazická disociační konstanta zásady

- charakterizace kyselin i zásad kyselou disoc. konstantou
- báze – kyselá disociační konstanta její konjug. kyseliny

kojug. kys. báze

$$HB^+ + H_2O \leftrightarrow B + H_3O^+$$

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

$$K_B \cdot K_{BH^+} = \frac{[BH^+]\cdot[OH^-]\cdot[B]\cdot[H^+]}{[B]\cdot[BH^+]} = [H^+]\cdot[OH^-] = K_{H_2O} \text{ nebo } K_V$$

iontový součin (produkt) vody

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

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

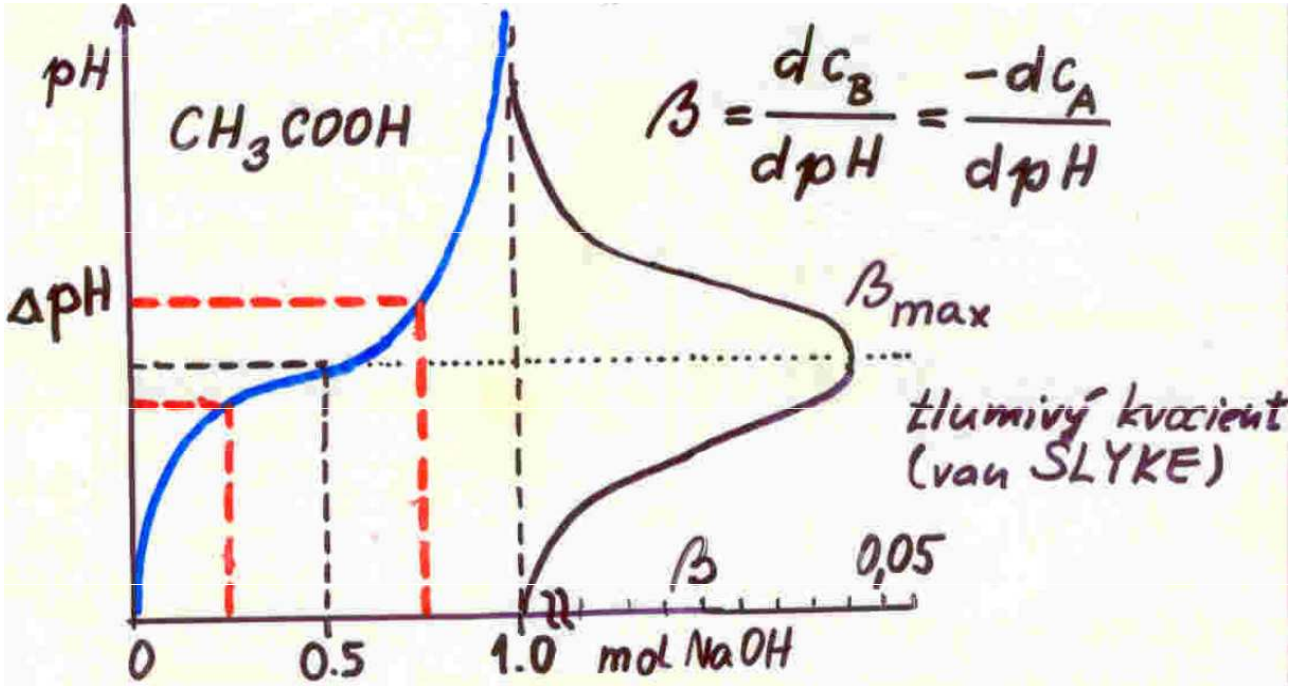
Tlumivé roztoky

- směsi slabých kyselin a jejich konjugovaných zásad nebo směsi slabých zásad 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 zásady a její soli [B] + [BH^+] → malá změna poměru

$$\frac{[A^-]}{[HA]} \quad nebo \quad \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Titrační křivka slabé kyseliny silnou zásadou



c_B – přídavek silné báze, c_A – přídavek silné kyseliny

- β je poměr infinitezimálního přídavku silné zásady k příslušné změně pH, která je tím vyvolána
  - je to převrácená hodnota směrnice závislosti pH = f (přídavek zásady)

Tlumivé roztoky

- 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 mol.l^{-1}. pH = pK_{HA} = 4,76

přídavek NaOH k acet.pufru	změna pH	β
0,1 ml 0,1M-NaOH (tj. 0,01 mmol NaOH)	+ 0,0009	0,011
1 ml 0,1M-NaOH (tj. 0,1 mmol NaOH)	+ 0,009	0,011
10 ml 0,1M-NaOH (tj. 1 mmol NaOH)	+ 0,09	0,011
50 ml 0,1M-NaOH (tj. 5 mmol NaOH)	+ 0,47	0,011

Tlumivé roztoky

- tlumivé roztoky — pH (β_{max})

$CH_3COOH + CH_3COONa$	4,75
$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	5,6 – 8
$H_3BO_3 + Na_2B_4O_7$	7,0 – 9,24
$NH_3 + NH_4Cl$	9,24

- tlumivě - amfolyty

$$HPO_4^{2-} \xleftarrow{+OH^-} H_2PO_4^- \xrightarrow{+H^+} H_3PO_4$$

Tlumivé roztoky

- příprava tlumičů
  - a) neutralizací slabé kyseliny např. NaOH
    slabé zásady např. HCl

    příklad: $50\ ml\ 0{,}4M - CH_3COOH + 50\ ml\ 0{,}2M - NaOH \Rightarrow$

    $\Rightarrow 100\ ml\ pufru : c(CH_3COOH) = c(CH_3COONa) = 0{,}1M$
  - b) smícháním ekvivalentního množství slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou nebo slabé zásady a její soli se silnou kyselinou

    příklad: $500\ ml\ 0{,}2M - NH_4OH + 500\ ml\ 0{,}2M - NH_4Cl \Rightarrow$

    $\Rightarrow 0{,}1\ mol\ NH_4Cl\ v\ 500\ ml \approx 5{,}35\ g$

Výpočty pH

- 1) silné kyseliny a zásady
- 2) slabé kyseliny a zásady
- 3) hydrolýza solí
  - silné kyseliny a slabé zásady
  - slabé kyseliny a silné zásady

Výpočty pH

- 1) pH silných kyselin a zásad

$$[H^+] = c_{HB} \quad platí\ pro\ c_{HB} \in \left(10^{-3}; 5\cdot 10^{-7} M\right)$$

$$c_{HB} \leq 5\cdot 10^{-7} M \quad uvažujeme\ [H^+]\ z\ vody$$

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

$$[H^+] = \frac{c_{HB}}{2} + \sqrt{\frac{c_{HB}^2}{4} + K_V} \qquad zásada: [H^+] = \frac{K_V}{c_B}$$

$$přř\ zřředěn \langle\ 5\cdot 10^{-7} M\ \ dtto\ kyselina$$

Výpočty pH

- 2) pH slabých kyselin a zásad
  - **kyseliny** $HB + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + B^-$ $\quad K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad K_V = [H^+][OH^-]$$

- látková bilance:

$$c_{HB} = [HB] + [B^-]; \; [H^+] = [B^-] + [OH^-] \Rightarrow$$

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

$$[HB] = c_{HB} - [B^-]$$

$$\Big\} \; [HB] = c_{HB} - [H^+] + [OH^-]$$

- ze vztahu pro disociační konstantu: $[H^+] = K_a \cdot \frac{[HB]}{[B]}$

$$[H^+] = \frac{c_{HB} - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \cdot K_a$$

Výpočty pH

- v roztoku slabé kyseliny obvykle platí nevýznamnost některých příspěvků:

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

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

- zanedbáme-li jen

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

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

Výpočty pH

- **zásady** $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

$BH^+ + H_2O \leftrightarrow B + H_3O^+$ $K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$

$(NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-)$

  - látková bilance:

$$c_B = [HB^+] + [B]; \quad [OH^-] = [HB^+] + [H^+] \Rightarrow$$

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

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

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

Výpočty pH

- zanedbání: $[H^+] \ll [OH^-]$

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

$$[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot c_B}$$

- zanedbání: $[OH^-] \ll c_B$

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

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_V}{\sqrt{c_B \cdot K_b}} \Rightarrow \log [H^+] = \log K_V - \frac{1}{2}\log c_B - \frac{1}{2}\log K_b \Rightarrow pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log c_B)$$

- kritéria pro zjednodušení:
  - pH (skutečné) – pH (změřené) = ± 0,02
  - log [H⁺] (změřené) – log [H⁺] (skutečné) = ± 0,02
  - [H⁺] (změřené) / [H⁺] (skutečné) = 1,05 – 0,95 (± 5 %)

Výpočty pH

- 3) pH roztoků hydrolyzovaných solí
  - **soli silných kyselin a slabých zásad**

$$NH_4Cl \xleftarrow{\text{disociace}} NH_4^+ + Cl^-$$

protolytická reakce $NH_4^+ + H_2O \xleftarrow{K_a} NH_3 + H_3O^+$

konjugovaná kyselina $BH^+ + + H_2O \xleftarrow{K_a} B + H_3O^+$

- výpočet pH ze vztahu pro **pH slabé kyseliny**:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \approx NH_3 + H_2O \xleftarrow{K_b} NH_4^+ + OH^-$$

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

$$c(BH^+) \text{ např. } c(NH_4^+) = c(NH_4Cl) = c(soli) \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_V \cdot K_b^{-1} \cdot c(soli)}$$

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

Výpočty pH

- **soli slabých kyselin a silných zásad**

$$CH_3COONa \xleftarrow{\text{disociace}} CH_3COO^- + Na^+$$

protolytická reakce $CH_3COO^- + H_2O \xleftrightarrow{K_b} CH_3COOH + OH^-$

konjugovaná báze $B^- + H_2O \leftrightarrow BH + OH^-$

- výpočet pH ze vztahu pro **pH slabé báze**:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \approx HAc + H_2O \xleftrightarrow{K_a} Ac^- + H_3O^+$$

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

$$[OH^-] = \sqrt{K_a^{-1} \cdot K_V \cdot c(soli)} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}[14 + pK_a + \log c(soli)]$$

Výpočty pH

- pH tlumivých roztoků
  - ve vhodném poměru smíšená:
    - kyselina + konjugovaná baze
    - baze + konjugovaná kyselina
  - látková bilance kyseliny $c(HB) = [HB] + [B^-]$ (1)

    protonová bilance $[H^+] = [B^-] + [OH^-]$ (2)

    $HB \leftrightarrow B^- + H^+ \quad H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$
  - látková bilance zásady $c(B^-) = [B^-] + [HB]$ (3)

    protonová bilance $[H^+] = [OH^-] + [HB]$ (4)

    $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad B^- + H^+ \leftrightarrow HB$

Výpočty pH

- dosazení

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

za $[B^-]$ z (2) do (1) a z (1) se vyjádří [HB]:

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

za [HB] ze (4) do (3) a z (3) se vyjádří $[B^-]$:

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

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

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

$$c(B^-) = c(soli) \Rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{c(kyseliny)}{c(soli)} \Rightarrow pH = pK_a - \log c(HB) + \log c(B^-) \quad (9)$$

HENDERSONOVA ROVNICE

- zanedbání $[H^+]$ a $[OH^-]$: pufry s **pH < 7**: je-li $[OH^-] < 5\%$ z $[H^+]$ a dále $[H^+] < 5\%$ z c(HB) a také $[H^+] < 5\%$ z $c(B^-)$
- **alkalické tlumivé roztoky**: **pH > 7**: $[H^+] < 5\%$ z $[OH^-]$, $[OH^-] < 5\%$ z c(B) a $[OH^-] < 5\%$ z $c(HB^+)$

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

$$pH = pK_V - pK_b - \log c(HB^+) + \log c(B)$$

$$pH = 14 - pK_b - \log c(soli) + \log c(báze)$$

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

Titrační křivky

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

Titrační křivky

- **titrace silné kyseliny silnou zásadou**
  - **A)** začátek titrace $[H^+] = c(HB)$
  - **B)** do ekvivalenčního bodu: $[H^+] = c'(HB) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}$

    c_0 – konc. kyseliny, c – konc. hydroxidu
  - **C)** v bodě ekvivalence roztok obsahuje sůl silné kyseliny a silné zásady p **pH = 7** (pT)
  - **D)** za bodem ekvivalence: sůl + nadbytek hydroxidu

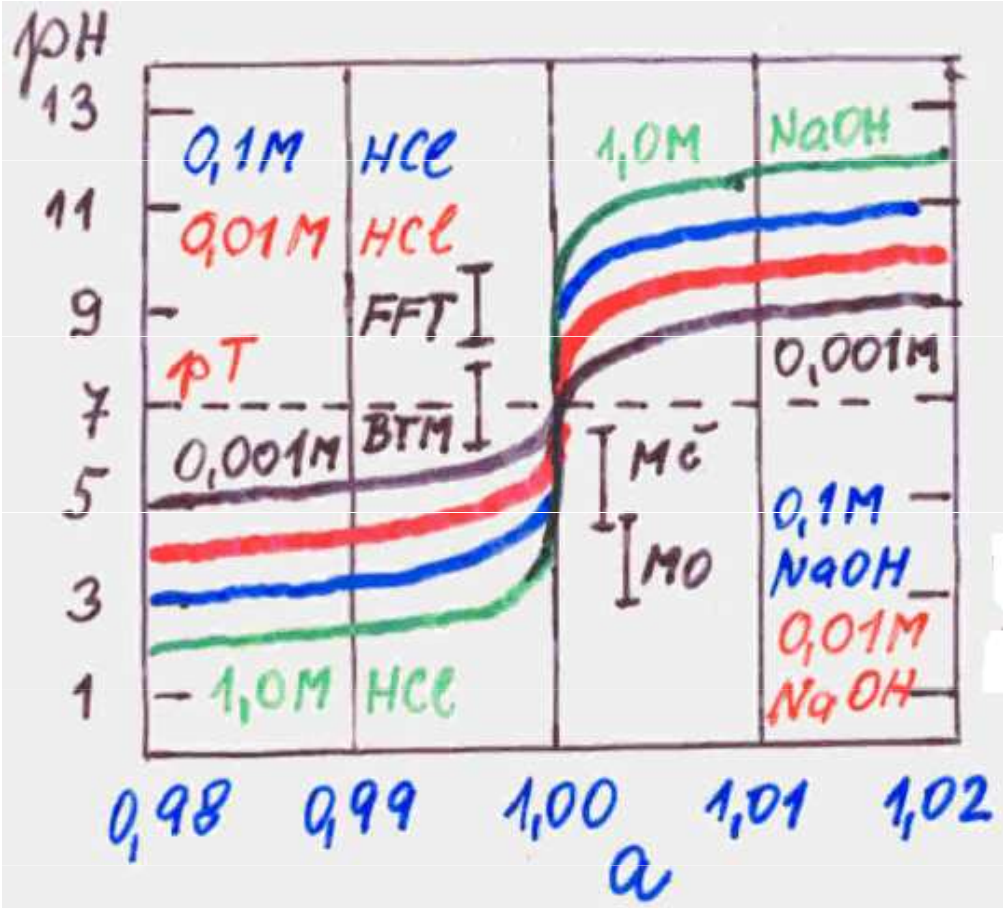
$$c(OH^-) = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V} \qquad [H^+] = \frac{K_V}{c(OH^-)}$$

Titrační křivky

- titrační křivka 100 ml 0,1M HCl; 0,1M 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

Titrační křivky



$$a - \textit{ekvivalentový zlomek}$$

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

indikátory

fenolftalein FFT pH 8,0 - 9,8

bromthymol. modř BTM pH 6,0 – 7,6

methylčerveň MČ pH 4,4 – 6,3

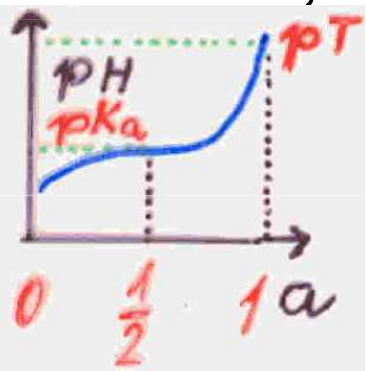
methyloranž MO pH 3,1 – 4,5

Titrační křivky

- **titrace slabé kyseliny silnou zásadou**
  - **A)** začátek titrace: $pH = \frac{1}{2}[pK_a - \log c(HB)]$
  - **B)** do ekvivalenčního bodu: tlumivý roztok (sůl sl. kys. + silné zásady) $pH = pK_a + \log\left[\frac{c(B^-)}{c(HB)}\right]$

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

a = 0,50 (50%-ní ztitrování)



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

$\frac{d(a)}{d(pH)} \to \max$ $\frac{d(pH)}{d(a)} \to \min$ (max. tlumivá kapacita)

inflexní bod

Titrační křivky

C) v bodě ekvivalence: pouze sůl – protolyt ≈ slabá zásada

$$pT = pH = \frac{1}{2}\left[14 + pK_a + \log c\left(B^-\right)\right]$$

koncentrace soli

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

pT – titrační exponent

inflexní bod

D) za bodem ekvivalence: směs soli a slabé kyseliny a hydroxidu (NaAc + NaOH)

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \approx \left[OH^-\right] hydrox.$$

$$NaAc \rightarrow Na^+ + Ac^- \; ; \; Ac^- + H_2O \leftrightarrow HAc + OH^- \approx \left[OH^-\right] hydrox.$$

$$\left[OH^-\right]_{celk} = \left(\frac{K_V}{K_a}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{V_0 \cdot c_0}{V + V_0}\right)^{1/2} + \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0}$$

$c(B^-)$

převažuje

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

Titrační křivky

- **titrace slabé zásady silnou kyselinou**

$B \approx c(B) \approx c_0; V_0 \quad c, V - kyselina$

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

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

HENDERSON

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

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

max.tlumivá kapacita

ekvivalentový zlomek $pH = 14 - pK_b$ inflexní bod

Titrační křivky

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

pouze sůl – protolyt ≈ slabá kyselina hydrolýza

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

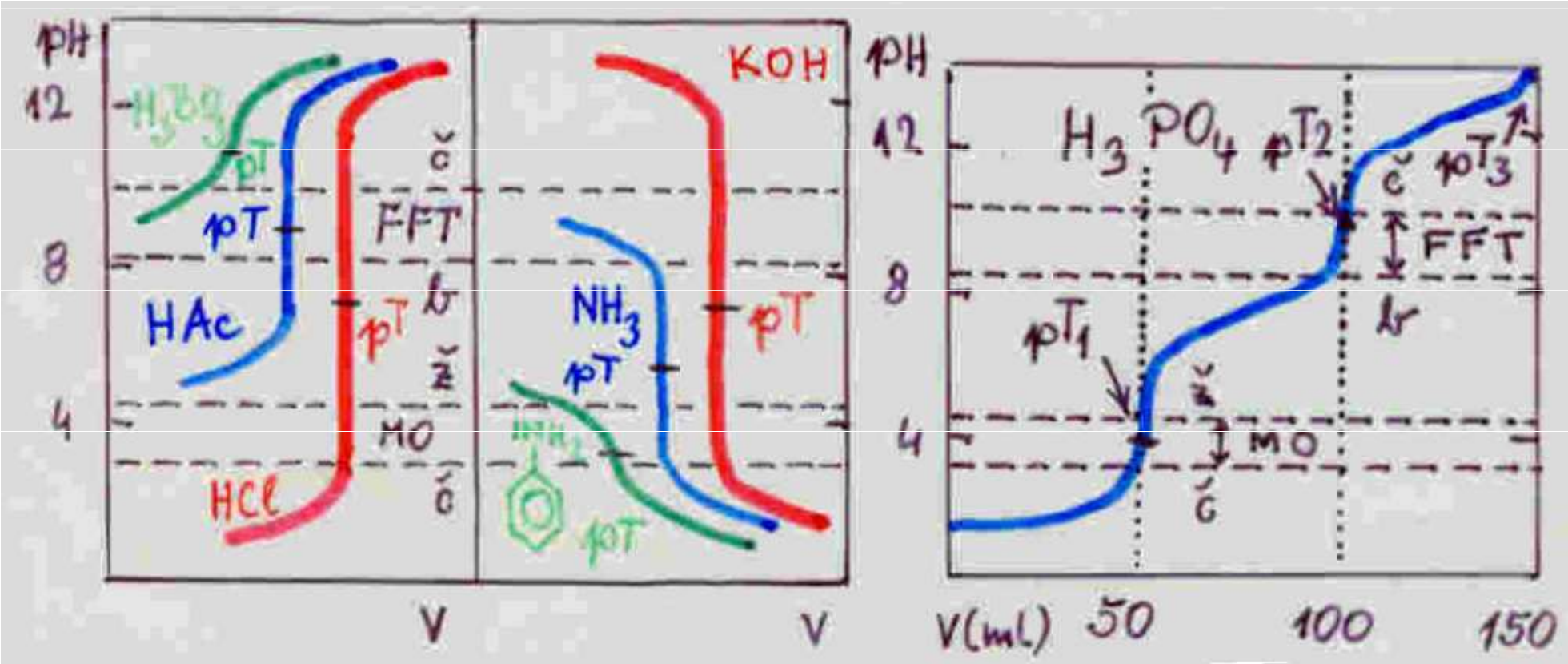
pT – titrační exponent

(inflexní bod)

D) za bodem ekvivalence: směs soli sl. zásady a sil. kyseliny

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

Titrační křivky



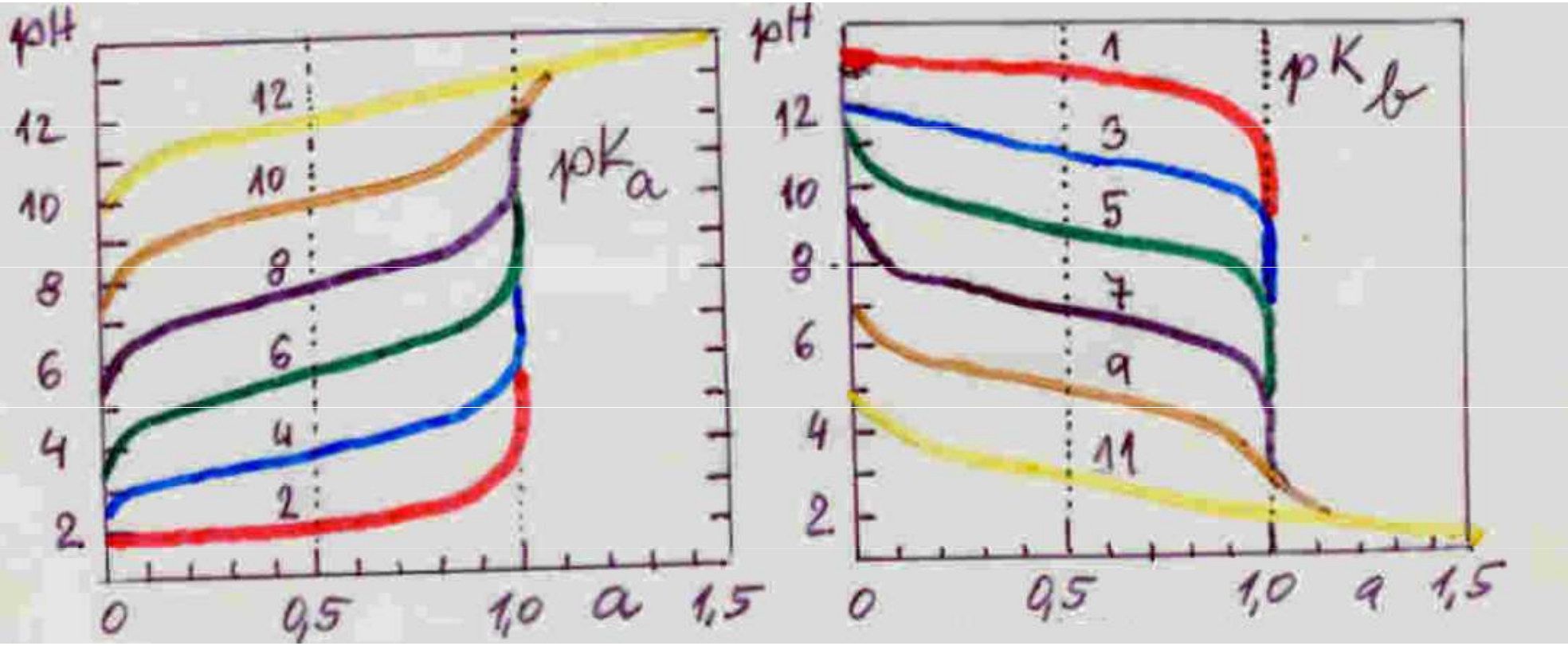
pK_a: HAc 4,76 pK_b: NH_3 4,76

H_3BO_3 9,23 $C_6H_5NH_2$ 9,38

titrace 50 ml 0,1M H_3PO_4

0,1M NaOH

Titrační křivky



$pH = pK_a$

titrace slabých kyselin

$pH = 14 - pK_b$

titrace slabých zásad

Titrační křivky

- titrační exponent $pT = -\log \left[H^+\right]_{ekv}$
  - 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

Logaritmické diagramy acidobazických titrací

- **titrace slabé kyseliny silnou zásadou** $pK_a = 4{,}75$

  $0{,}05M\ CH_3COOH + NaOH : H^+\ OH^-\quad HA\ A^-$

  - 1) $H^+ : pH = -\log\left[H^+\right]\quad \log\left[H^+\right] = -pH;\ k-1$
  - 2) $OH^- : K_V = \left[H^+\right]\cdot\left[OH^-\right] \Rightarrow \log\left[OH^-\right] = \log K_V + pH;\ k = +1$

  1) + 2) $\rightarrow$ průsečík $\log\left[H^+\right] = \log\left[OH^-\right] = -7$

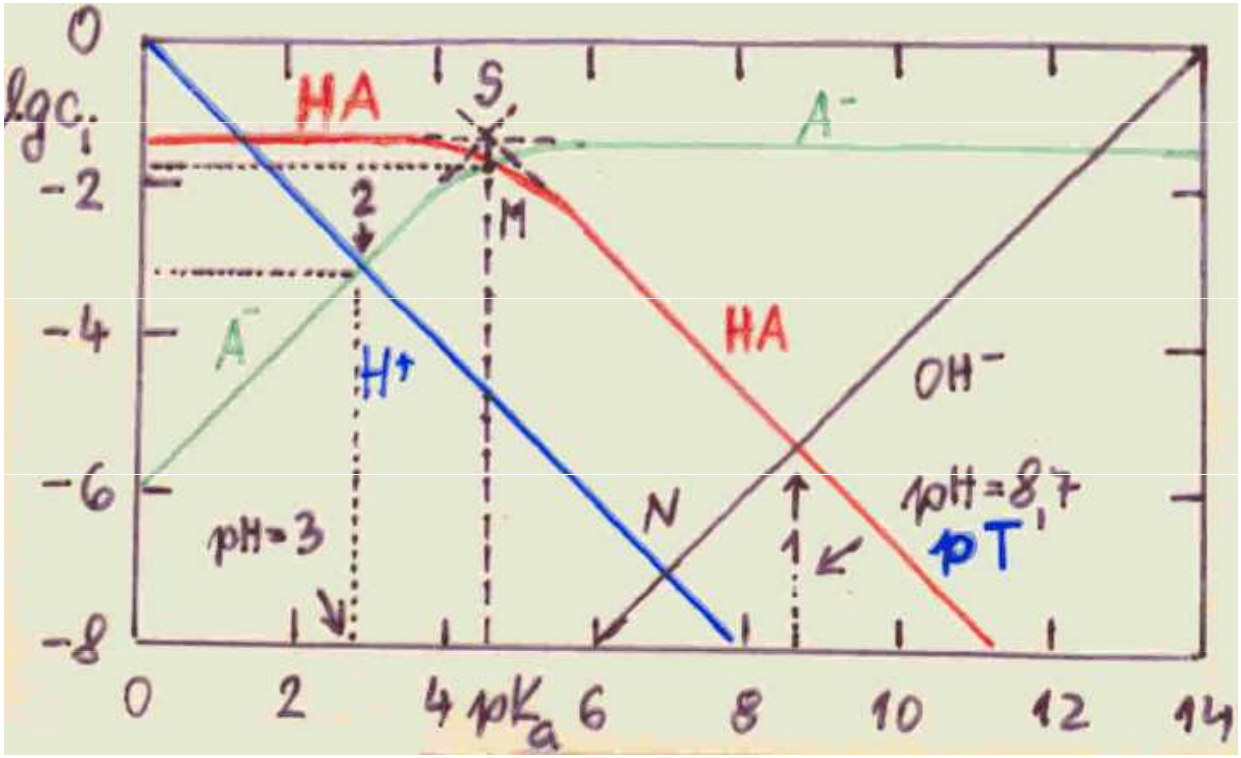
Logaritmické diagramy acidobazických titrací

- 3) $HA: K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}; c = [HA] + [A^-] \Rightarrow [HA] = \frac{c\cdot[H^+]}{[H^+] + K_a}$
  - a) $[H^+] \rangle K_a \Rightarrow \log[HA] = \log c = \log 0{,}05$

    $\log[HA] = -1{,}30$ - rovnoběžka s osou pH
  - b) $[H^+] \langle K_a \Rightarrow \log[HA] = \log c + pK_a - pH = -1{,}30 + 4{,}75 - pH$

    $\Rightarrow \log[HA] = 3{,}45 - pH \quad k = -1$
- 4) $A^-: [A^-] = \frac{K_a\cdot c}{[H^+] + K_a}$
  - a) $[H^+] \rangle K_a \Rightarrow \log[A^-] = \log K_a + \log c + pH = -6{,}05 + pH \quad k = +1$
  - b) $[H^+] \langle K_a \Rightarrow \log[A^-] = \log c = -1{,}30$ - rovnoběžka s pH

Logaritmické diagramy acidobazických titrací



systémový bod:

$$[HA] = [A^-] \quad pH = pK_a$$

0,05M CH_3COOH

bod M: skutečný průsečík

$$[HA] = [A^-] = \frac{c}{2};$$

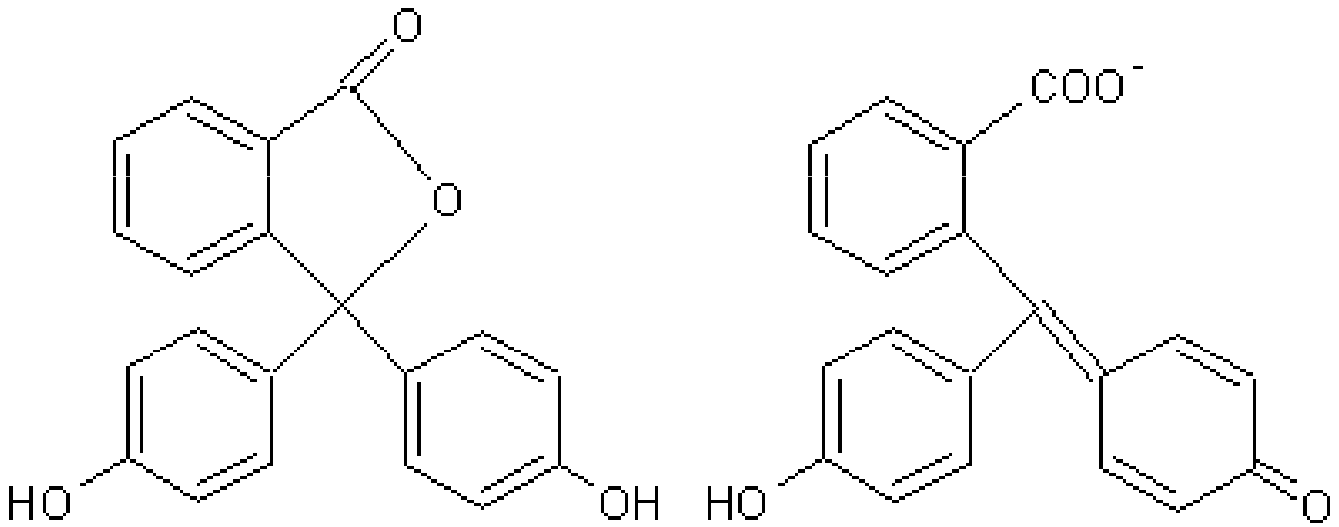
$$\log [HA] = \log [A^-] = \log c - 0{,}3$$

2) → pH čisté 0,05M HAc $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

1) → pH čistého 0,05M octanu Na $[H^+] + [HA] = [OH^-]$

Acidobazické indikátory

- slabé kyseliny nebo zásady – organické sloučeniny
  - **ftaleiny**



FENOLFTALEIN

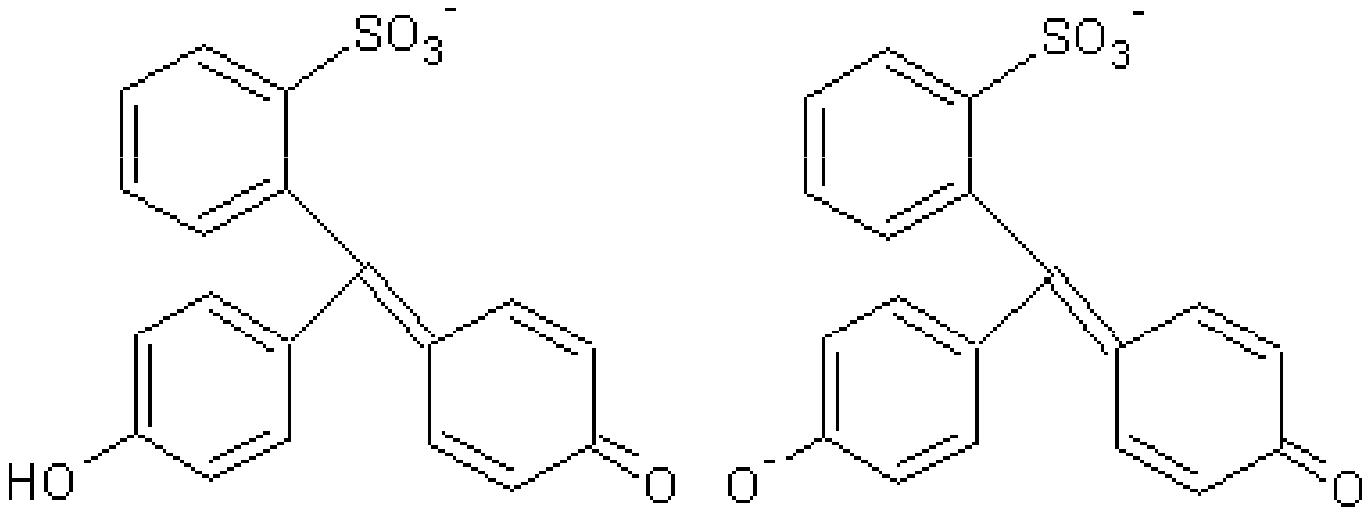
forma H_2-Ind
bezbarvá (lakton)

forma Ind^{2-}
červená

jednobarevný

Acidobazické indikátory

- **sulfoftaleiny**



FENOLOVÁ ČERVEŇ

forma H-Ind$^-$ forma Ind^{2-}

žlutá červená

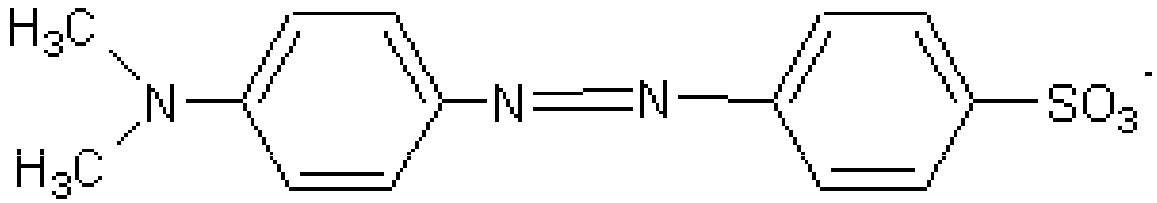
dvojbarevný

Acidobazické indikátory

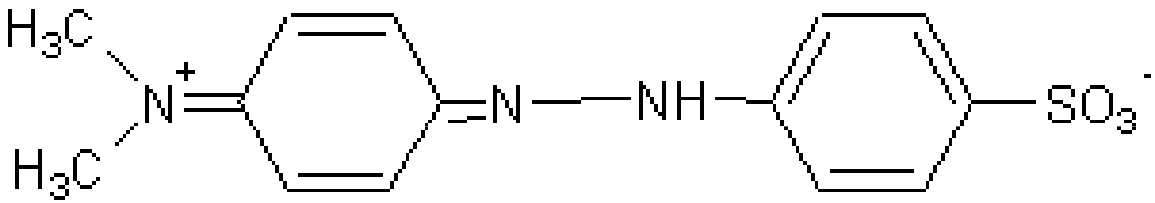
- **azosloučeniny**

  METHYLORANŽ

  p-dimethylaminoazobenzen sulfonan



  forma Ind^- (žlutá)



  forma H-Ind (červená) dvojbarevný

Acidobazické indikátory

- **dvoubarevný indikátor**
  - funkční oblast indikátoru – interval pH, ve kterém okem lze vnímat barevnou změnu: 10% druhé formy → ΔpH = 2

$$HInd \leftrightarrow H^+ + Ind^- \qquad K_{Ind} = \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \cdot [H^+]$$

indikátorová konstanta

pK_{ind}

indikátorový exponent

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

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

$$pH = pK_{Ind} \pm 1$$

- **jednobarevný indikátor**
  - pH postřehu zbarvení závisí na koncentraci
  - červená u FFT ≈ 10^{-6} M

Acidobazické indikátory

- faktory ovlivňující funkční oblast indikátorů
  - teplota → K_{ind}, K_V, pH, pOH
  - soli → aktiv. koeficient a vliv na zbarvení
  - proteiny → vazba na Indikátor (změna konc. formy), (proteinová chyba, methyloranž) koloidy
  - rozpouštědla → K_{ind}

Acidobazické indikátory

- některé acidobazické indikátory

thymolová modř	červená	1,2-2,8	žlutá
methylová oranž	červená	3,0-4,4	oranžovo-žlutá
bromkresolová zeleň	žlutá	4,0-5,6	modrá
methylová červeň	červená	4,4-6,2	žlutá
bromthymolová modř	žlutá	6,0-7,6	modrá
fenolová červeň	žlutá	6,8-8,0	červená
thymolová modř	žlutá	8,0-9,6	modrá
fenolftalein	bezb.	8,2-10,0	červená
thymolftalein	bezb.	9,3-10,5	modrá

Titrační chyba

- **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, $\left[H^+\right] = 10^{-4,75} = 1{,}78 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$

$$\left[H^+\right] = \frac{V_0 C_0 - V \cdot C}{V_0 + V},\ V_0, C_0 - kyselina,\ V, C - hydroxid$$

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

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

Titrační chyba

- příklad: Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

  pT~pH soli slabé kyseliny a silné zásady

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

n (NaOH)

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

$V_0 + V_{ekv}$

pK_V pK_a $\log c_B$

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

Hendersonova rovnice

pro neúplnou titraci $$pH = pK_a + \log\left(\frac{c_B}{c_{HB}}\right)$$

- 1) neutralizace CH_3COOH z 99 %

$$pH = pK_a + \log\frac{99}{1} = pK_a + 1{,}9956 = \underline{pK_a + 2}$$

$$HAc: pH = 4{,}76 + 2 = \underline{6{,}76}$$

- 2) neutralizace CH_3COOH z 99,9 %

$$pH = pK_a + \log\frac{99{,}9}{0{,}1} = pK_a + 2{,}99956 = \underline{pK_a + 3}$$

$$HAc: pH = 4{,}76 + 3 = \underline{7{,}76}$$

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

Metody

- **a)** ALKALIMETRIE
  - základní látka pro standardizaci: HOx . $2H_2O$, hydrogen ftalan draselný
  - titrační činidlo: NaOH, KOH
  - stanovení
    - silné kyseliny (methyloranž ind.)
    - slabé kyseliny (při FFT ruší $CO_2 \rightarrow HCO_3^-$)
- **b)** ACIDIMETRIE
  - základní látka pro standardizaci: $Na_2B_4O_7.10H_2O$, Na_2CO_3
  - titrační činidlo: HCl
  - stanovení: slabé zásady retitrací

Alkalimetrie

- standardizace odměrného roztoku hydroxidu na kyselinu šťavelovou $H_2C_2O_4.2H_2O$, M = 126,07 g.mol^{-1}
- titrace na FFT → ruší CO_2 → proto před koncem titrace přídavek $CaCl_2$ → HCl:

$$H_2C_2O_4 + CaCl_2 \leftrightarrow CaC_2O_4 \downarrow + 2HCl$$

- uvolněná HCl se titruje na methyloranž

$$H_2C_2O_4 \leftrightarrow 2H^+ + C_2O_4^{2-}$$

$$1\,mol\ H^+ \cong 1\,mol\ (H_2C_2O_4 / 2)$$

$$1\,ml\ 0{,}1\,M\ NaOH \cong 0{,}1\,mmol\ NaOH \cong 0{,}05\ mmol$$

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \approx 6{,}30\ mg\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

Acidimetrie

- standardizace odměrného roztoku kyseliny na uhličitan sodný, M = 105,99 g.mol^{-1}
- titrace na FFT (ruší CO_2 – odstranění povařením)

$$Na_2CO_3 + 2HCl \leftrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

$$1\,mol\ H^+ \approx 1\,mol\ (Na_2CO_3\,/\,2) \approx 1/2\,mol\ Na_2CO_3$$

$$1\,ml\ 0{,}1M\ HCl \approx 1\,mmol\ (Na_2CO_3\,/\,2) \approx 5{,}3\,mg\ Na_2CO_3$$

- titrace na methyloranž (oranžová → červená)
- standardizace kyseliny na tetraboritan sodný

M = 381,37 g.mol^{-1}, $Na_2B_4O_7.10H_2O$

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \leftrightarrow 4H_3BO_3$$

- titrace na methyloranž

Příklady acidobazických titrací

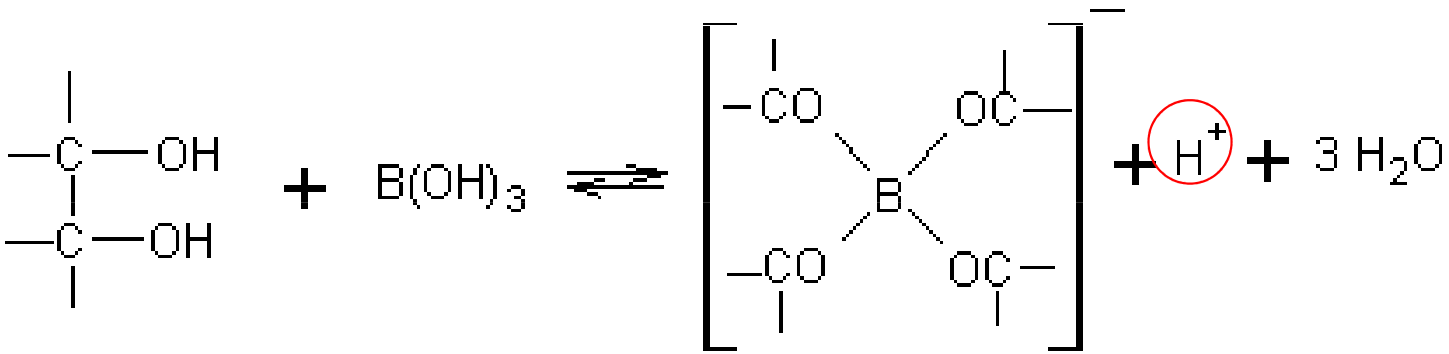
- stanovení slabých kyselin
- stanovení vícesytných kyselin
- stanovení slabých zásad

- stanovení slabých kyselin
  - NaOH – odměrný roztok
  - přesnost stanovení je ovlivněna přítomností CO_2, tj. uhličitanu v odměrném roztoku hydroxidu
  - uvolněná H_2CO_3 se převádí na hydrogenuhličitan (rozmezí pH = 4-8,5) dalším přidáváním NaOH → ovlivnění barevného přechodu indikátoru

Stanovení slabých kyselin

- **kyselina boritá** H_3BO_3, $K = 10^{-10}$
  - nelze titrovat přímo
  - přídavkem manitu nebo glycerinu → komplexní kyselina manitoboritá (glyceroboritá) – 1000x silnější → titrace na fenolftalein

polyol



kys. glycerol(manito)boritá

$1\,ml\ 0{,}1\,M\ NaOH \approx 0{,}1\,mmol\ NaOH \approx 0{,}1\,mmol\ H_3BO_3 \approx 6{,}184\,mg\ H_3BO_3$

Stanovení slabých kyselin

- **aminokyseliny**
  - amfoterní struktura $^{+}NH_3.R.COO^{-}$
  - konkurenční vliv bazické aminoskupiny (silná baze)
  - přídavek formaldehydu → SCHIFFOVA BÁZE

$$H_2N-R-COOH+CH_2O \leftrightarrow H_2C=N-R-COOH$$

slabá baze

→ pak se sníží o 3 až 4 jednotky

→ titrace NaOH na FFT:

$$H_2C=N-R-COOH+OH^- \leftrightarrow H_2C=N-R-COO^- +H_2O$$

například kyselina aminooctová

Stanovení slabých kyselin

- **kyselina octová**

$$CH_3COOH + NaOH \leftrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$1\,mol\ H^+ \cong 1\,mol\ CH_3COOH$$

$$1\,ml\ 0{,}1\,M\ NaOH \cong 0{,}1\,mmol\ NaOH \cong 0{,}1\,mmol\ CH_3COOH$$

$$\cong 6{,}005\,mg\ CH_3COOH$$

  - titrace NaOH na FFT

Stanovení vícesytných kyselin

- **kyselina fosforečná** H_3PO_4 - trojsytná

$$H_3PO_4 + NaOH \leftrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH \leftrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$

$$podmínka\ K_1 \geq 10^4 K_2 \Rightarrow \underline{pK_2 - pK_1 \geq 4}$$

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

$$pT_1 = 4{,}72\ titrace\ do\ 1.stupně$$

$$1\ mol\ H^+ \approx 1\ mol\ H_3PO_4$$

$$1\ ml\ 0{,}1\ M\ NaOH \approx 0{,}1\ mmol\ NaOH \approx 0{,}1\ mmol\ H_3PO_4 \cong \underline{9{,}80\ mg\ H_3PO_4}$$

  - titrace na methyloranž
  - srovnávací roztok 0,05M NaH_2PO_4
  - výsledky nejsou ovlivněny CO_2

Stanovení vícesytných kyselin

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

  $pT_1 = 9{,}76$ *titrace do 2.stupně*

  $H_3PO_4 + 2NaOH \leftrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$

  $1\,mol\ H^+ \approx 1\,mol\ (H_3PO_4 / 2)$

  $1\,ml\ 0{,}1\,M\ NaOH \approx 0{,}1\,mmol\ NaOH \approx 0{,}05\ mmol\ H_3PO_4$

  $\approx 0{,}1\,mmol(H_3PO_4 / 2) \cong \underline{4{,}90\ mg}$

  - titrace na fenolftalein
  - přídavek NaCl

Stanovení slabých zásad

- nepřímá titrace (retitrace)
  - analyzovaná látka reaguje s přebytkem (odměrným) činidla (→ kvantitativní průběh reakce)
  - nadbytek se stanoví titrací odměrným roztokem
  - **stanovení amoniaku** M (NH_3) = 17,03 g.mol^{-1}

    $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+ \quad 1\,mol\ H^+ \approx 1\,mol\ NH_3$

    $1\,ml\ 0{,}1\,M\ HCl \approx 0{,}1\,mmol\ HCl \approx 0{,}1\,mmol\ NH_3 \approx 1{,}7\,mg\ NH_3$

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

Stanovení slabých zásad

- **stanovení uhličitanu** (sodného)

$$Na_2CO_3 + HCl \leftrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

$$NaHCO_3 + HCl \leftrightarrow H_2O + CO_2 + NaCl$$

  - titrace do 2.stupně → 2 inflexní body
    - 1. bod pH = 8,46 1 mol kyseliny na 1 mol uhličitanu
    - 2. bod pH = 3,96 rozt. obsahuje H_2CO_3 ekvival. uhličitanu
  - do 1. stupně – fenolftalein
  - do 2. stupně – methyloranž – nejčastěji

Stanovení slabých zásad

- **nerozpustné uhličitany** (ve vodě)
  - uhličitan rozpustný v kyselině (odměrný roztok)
  - nadbytek kyseliny se retitruje odměrným roztokem hydroxidu

$$MCO_3 + 2HCl \leftrightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$1\,mol\ H^+ \cong \tfrac{1}{2}\,mol\ CO_2 \qquad 1\,ml\ 0{,}1M\ HCl \cong 0{,}05\ mmol\ CO_3^{2-}$$

  - vzorek rozpustný v přebytku HCl, methyloranž, retitrace NaOH (červená → cibulově oranžová)
  - výpočet: $\%CO_2$, molární hmotnost uhličitanu

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

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

Stanovení slabých zásad

- **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:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \leftrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

$$NaOH + HCl \leftrightarrow NaCl + H_2O$$

Stanovení slabých zásad

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 $BaCO_3$

$$\%NaOH = \frac{V_{HCl(fft)} \cdot c_{HCl} \cdot 10^{-3} \cdot (f_{zř}) \cdot M_{(NaCl)}}{navážka} \cdot 100$$

$$\%Na_2CO_3 = \frac{\left[V_{HCl(mo)} - V_{HCl(fft)}\right] \cdot c_{HCl} \cdot (f_{zř}) \cdot M(NaCO_3) \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-3}}{navážka} \cdot 100$$

Stanovení slabých zásad

- **stanovení dusíku v org. látkách dle KJELDAHLA**

  1) mineralizace org. látek: $N_{(org.)} + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

  $C_{(org.)} \rightarrow CO_2, H_{(org.)} \rightarrow H_2O, H_2SO_4 \rightarrow SO_2$

  přídavek $K_2SO_4 \Rightarrow$ zvýšení bodu varu

  katalyzátor: $CuSO_4, HgO, Se, SeO_2$

  aminy, aminokyseliny, bílkoviny cca 30 min

  nitro-, nitroso-, diazosl. – nejdříve redukce na aminosloučeniny

Stanovení slabých zásad

2) uvolnění NH_3 destilací s NaOH (s vodní parou)

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \leftrightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Na_2SO_4$$

do předlohy s nadbytkem stand. kyseliny

$$2NH_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

(HCl)

nespotřebovaná kyselina retitrací, NaOH

Srážecí titrace

- podmínky: rychlost, stechiometrie, kvantitativní průběh reakce
- RETITRACE (zpětná titrace): nadbytek srážecího odměrného roztoku a stanovení jeho nezreagovaného podílu titrací
- **ARGENTOMETRIE** $AgNO_3$ 0,1 *M*, NH_4SCN 0,1 *M*
  - standardizace: *NaCl*, *KCl*, *rhodanid na* $AgNO_3$
- **TITRAČNÍ KŘIVKY** $px = -\log[x] = f(V)$ $M + X \leftrightarrow MX$
  - **bez uvážení podílu**

1) $[x] = \dfrac{(V_x \cdot c_x - V_M \cdot c_M)}{V_x + V_M}$ před bodem ekvivalence

c_x, c_M – původní c před titrací

2) $[x] = \sqrt{K_s}$ v bodě ekvivalence

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

$[x] = K_s / [M]$

Srážecí titrace

- **bez uvážení podílu**

1) $[x]_c = [x] + x,\ x = [M]_o = [x]_o,\ K_s = [M]_o \cdot [x]_c = x\{[x] + x\} \Rightarrow$

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

$$[x]_c = +\frac{[x]}{2} + \sqrt{\frac{[x]^2}{4} + K_s} \quad \text{zanedbání} \rightarrow [x]_c = [x]$$

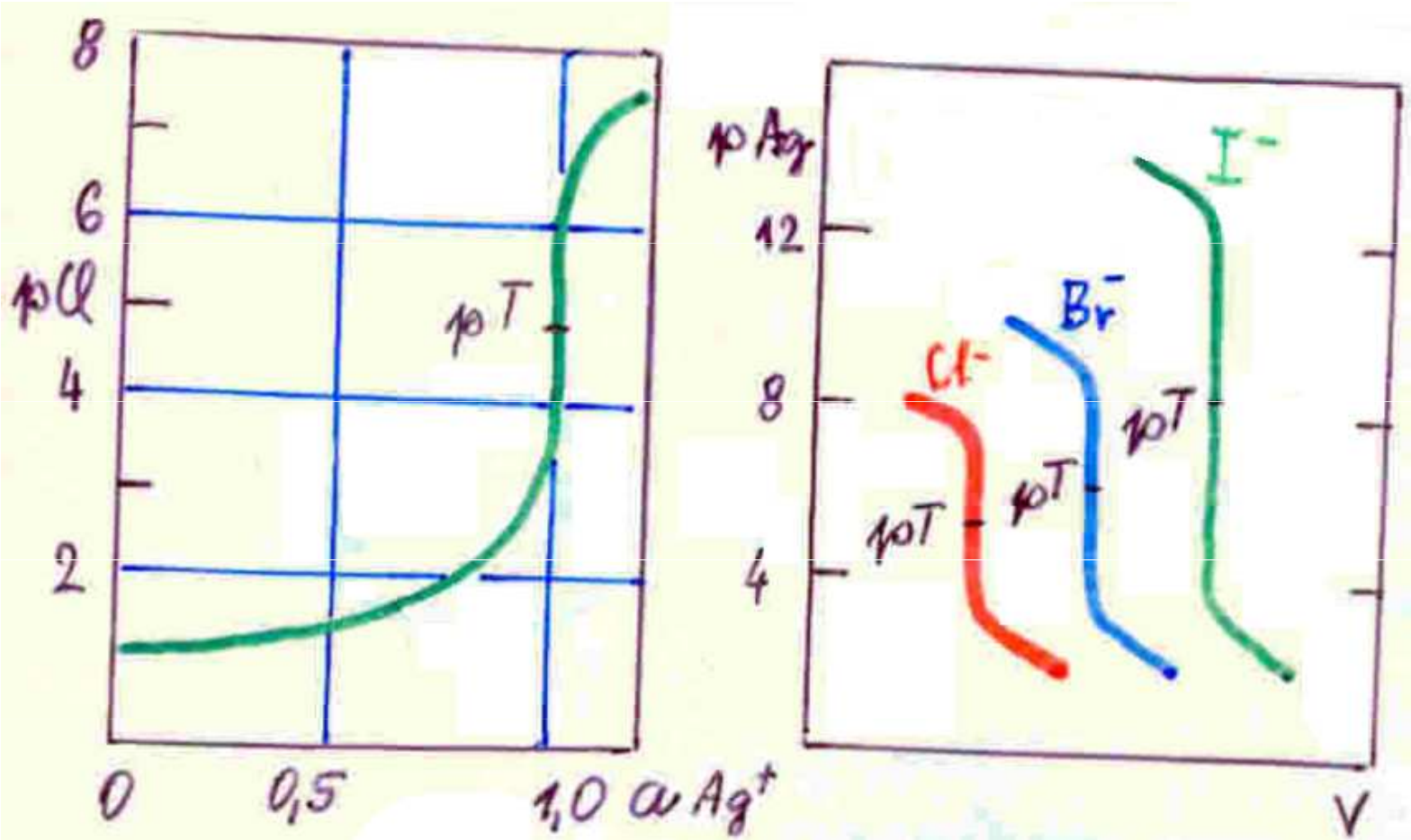
2) $x = [x]_c = \sqrt{K_s}$

3) $[M]_c = [M] + x,\ x = [M]_o = [x]_0,\ [M]_c = [M] + x,\ K_s = [M]_c \cdot [x]_o =$

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

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

Srážecí titrace



koncentrační skok:

1) konc. roztoků
2) součin rozp.

➡ přesnost

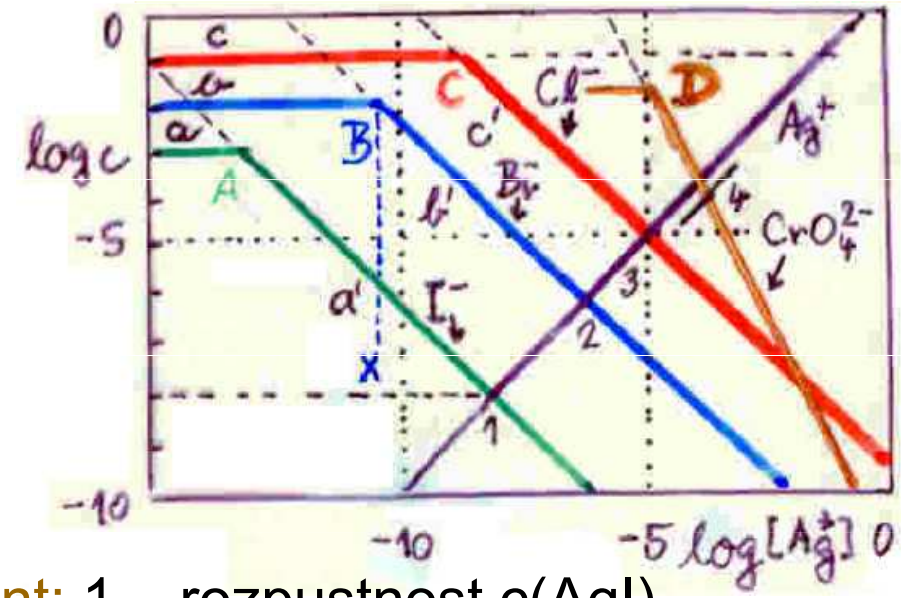
Srážecí titrace

- LOGARITMICKÉ DIAGRAMY

$mM + nX \leftrightarrow M_m \qquad K_s = [M]^m \cdot [x]^n$

$$\log[x] = \frac{1}{n}\log K_s - \frac{m}{n}\log[M]$$

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´: $\log[x] = \log K_s - \log[Ag^+]$

ekvivalent: 1 – rozpustnost c(AgI)

2 – rozpustnost c(AgBr) $[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]/2 \Rightarrow \log[CrO_4^{2-}] = \log[Ag^+] - 0{,}3 \Rightarrow$

3 – c(AgCl) průsečík křivky $\log[Ag^+] - 0{,}3 = f(\log[Ag^+])$ s křivkou

4 – rozp. Ag_2CrO_4 $\log[CrO_4^{2-}] = f(\log[Ag^+])$ D dle bodu 3

Srážecí titrace

- INDIKÁTORY PRO SRÁŽECÍ TITRACE
  - 1) MOHROVA METODA princip: $K_s(Ag_2CrO_4) \rangle K_s(x)$
    - nejdříve vzniká AgX, v bodě ekv. $[Ag^+]$ dosáhne při vhodné koncentraci CrO_4^{2-} hodnoty tak, aby bylo dosaženo $K_S(Ag_2CrO_4)$
    - příklad: stanovení AgCl

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

$$K_s(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 3{,}93 \cdot 10^{-12}$$

$$[CrO_4^{2-}] = 3{,}93 \cdot 10^{-12} / (2{,}76 \cdot 10^{-10}) = \underline{1{,}42 \cdot 10^{-2}\, mol \cdot dm^{-3}}$$

prakticky však 5.10^{-3}M – nevadí pak žl. zbarvení

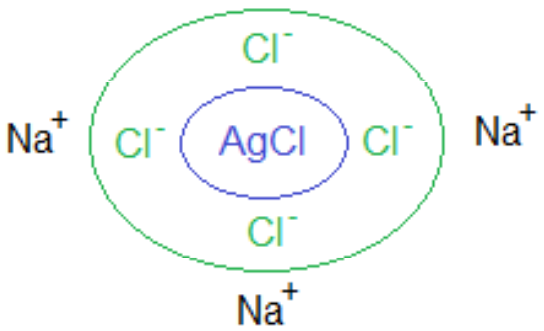
Ag^+, $\underline{Cl^-, Br^-}$ pH 6-10 x $HCrO_4^-$ Ag_2O

Srážecí titrace

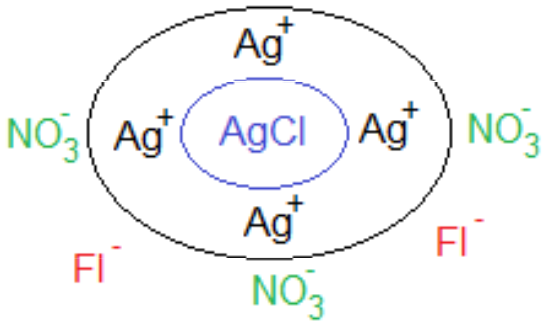
- 2) FAJANSOVA METODA adsorpční indikátory
  - org. barviva – jejich kationty nebo anionty se selektivně adsorbují na ⊕ nebo ⊖ nabitém povrchu koloidních částic AgX

    $(AgCl.Ag^+).Fl^-$

    $AgCl^-.Ag^+ \mid NO_3^- + Fl^- \leftrightarrow AgCl^-.Ag^+ \mid Fl^- + NO_3^-$



před bodem ekvivalence



za bodem ekvivalence

  - de facto: IZOELEKTRICKÝ BOD (není totož. s B.E.)

Srážecí titrace

- ADSORPČNÍ INDIKÁTOR – jeho ionty adsorbované na sraženinu mají jiné zbarvení než v roztoku (vliv polarizace)
- vliv podmínek:
  - 1) pH – dostatečná disociace (Fluorescein pH 6,5-10, eosin pH 1-10)
  - 2) ochranný koloid (např. dextrin) X koagulace

	zbarvení		
indikátor	v roztoku	adsorbovaný	stanovení
1) fluorescein	žlutozelený	růžovofialový	Cl^-, Br^-, SCN^-, $Fe^{II}(CN)_6$
2) tetrabrom-fluorescein	oranžový	fialový	Br^-, I^-, SCN^-

Srážecí titrace

- 3) VOLHARDOVA METODA indikátor $Fe^{3+} \rightarrow FeSCN^{2+}$

  $Fe^{III}(NH_4)(SO_4)_2$

  - titrace iontů Ag^+ odměrným roztokem SCN^-
  - sraženina AgSCN a v ekvivalenci červený rozpust. komplex $[Fe(SCN)]^{2+}$
    - stanovení Ag ve slitinách (ruší Hg^{2+}, Cu^{2+} - málo rozp. SCN^-)

      (Co^{2+}, Ni^{2+} ruší zbarvením rozt.)
    - zpětná titrace (RETITRACE): k roztoku Cl^- nebo Br^-, I^- se přidá nadbytek odměrného roztoku $AgNO_3$ a nezreag. Ag^+ se titruje odměrným roztokem NH_4SCN

Srážecí titrace

- 4) GAY-LUSSACOVA ZÁKALOVÁ METODA
  - titrace iontů Ag^+ odměrným roztokem NaCl
  - před b. ekvivalence – zakalený roztok – koloidní disperze $AgCl\ .\ Ag^+ \mid NO_3^-$
  - v izoelektrickém bodě (blízko b.ekv.) – sraženina koaguluje – nad ní čirý roztok
  - přidáním kapky roztoku NaCl { zákal → pokračovat; čirý → ztitrovat

Srážecí titrace

tabulka hodnot pCl – titrace 0,1M NaCl roztokem 0,1M$AgNO_3$

(%)0,1M-$AgNO_3$	pCl	(%)0,1M-$AgNO_3$	pCl
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	4,36	110,00	7,32

Komplexometrické (Chelatometrické) titrace

- centrální ion – ligand koordinační vazba

$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$Co^{2+} + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$$H^+ + H_2O \rightarrow [H_3O]^+$$

$$H^+ + NH_3 \rightarrow [NH_4]^+$$

$$Ni + 4CO \rightarrow [Ni(CO)_4]$$

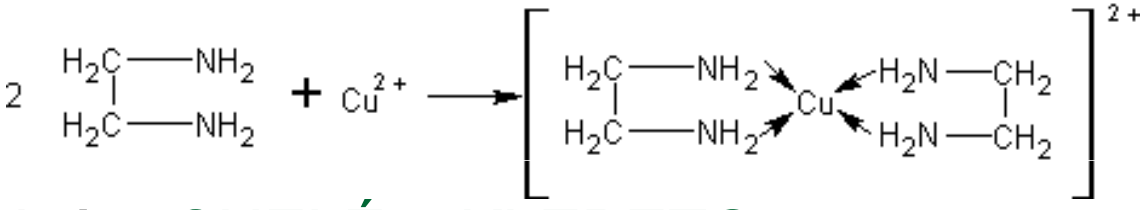
$$BF_3 + HF \rightarrow H[BF_4] \approx B^{3+} + 4F^- \rightarrow [BF_4]^-$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \approx S^{6+} + 4O^{2-} \rightarrow [SO_4]^{2-}$$

Komplexometrické (Chelatometrické) titrace

$$M + n \cdot L \rightarrow ML_n$$

- koordinační číslo: 1-12, obvykle 6, 4, 2
- polydonorové ligandy → cyklické komplexy CHELÁTY



χ η λ ή = CHELÉ = KLEPETO

- **stupňovitá tvorba komplexů**

$$M(H_2O)_n + L \rightarrow M(H_2O)_{n-1}L + H_2O$$

$$M(H_2O)_{n-1}L + L \rightarrow M(H_2O)_{n-2}L_2 + H_2O$$

$$M(H_2O)L_{(n-1)} + L \rightarrow ML_n + H_2O$$

- termodynamická stálost – konstanta stability
- kinetická netečnost – rychlost ustavení rovnováhy

labilní komplexy – ihned 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 nevstupují do el. hladin kationtů → převažují elstat. interakce

B) termodynamicky málo stabilní – rovnováha směrem k disociaci

a) stabilita klesá v řadě $Li^+ \rangle Na^+ \rangle K^+ \rangle Rb^+ \rangle Cs^+$

(difosforečnany, polyfosforečnany, aminopolykarb. kys.)

b) $Mg^{2+} \rangle Ca^{2+} \rangle Sr^{2+} \rangle Ba^{2+}$ (Mg a Ca cheláty)

c) stabilita halogenokomplexů s ionty kovů této skupiny KLESÁ

$F^- \rangle Cl^- \rangle Br^- \rangle I^-$ (s rostoucím poloměrem ligandu)

Komplexotvorné vlastnosti kovů

d) stálé komplexy: M^{3+} s malými ligandy: (preferuje se tvorba akvokomplexů) BF_4^-, AlF_6^{3-}, $AlCl_4^-$, $Al(OH)_4^-$

e) neposkytují amin- a kyano- komplexy

- **2) kationty s 18 elektrony**

2A) Cu^+, Ag^+, Au^+ Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} (snadná deformavatelnost v poli ligandů)

a) tvoří se koordinační vazba

b) stabilita komplexů je tím větší, čím menší je rozdíl elektronegativit centr. iontu a ligandu →

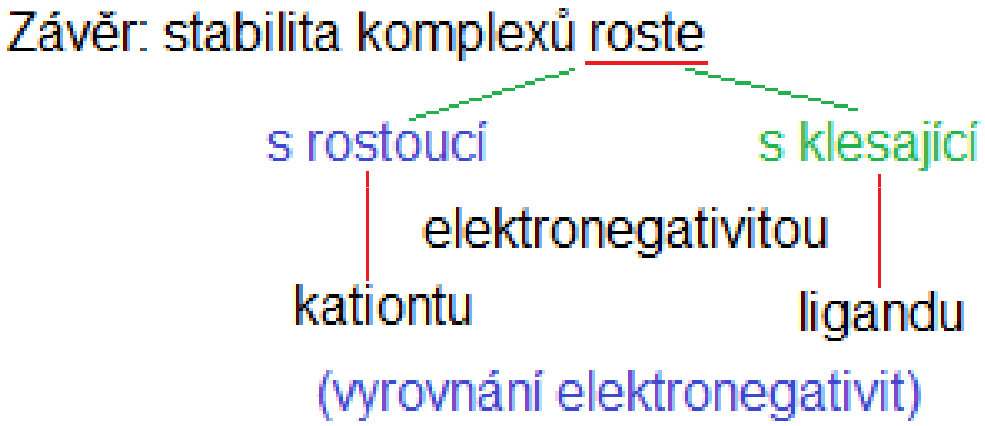
Cu^+, Ag^+, Au^+ > Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}

elektronegativnější

komplexotvorná schopnost ligandů naopak klesá s rostoucí elektronegativitou: $C \rangle N \rangle O \rangle F$

$I \rangle Br \rangle Cl \rangle F$

Komplexotvorné vlastnosti kovů



2B) Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+} odolávají vlivu ligandů, přednostně OH^- (spíše jako **1)**)

2C) (18+2) elektrony

Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+} přechod mezi **2A**, **2B**

- **3) neúplně obsazené d-orbitaly**

A) minimální atomové objemy

B) velké hodnoty iontových potenciálů

Komplexotvorné vlastnosti kovů

C) velká deformabilita neúplných d-orbitalů v poli ligandů

- podporuje vznik koordinačních vazeb
- nejstabilnější komplexní sloučeniny
- komplexy kineticky inertní

- nejlépe známá 1. řada přechodných prvků: z nich
  Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}
- stabilita komplexů Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}: $CN^- \rangle OH^-$
  $NH_3 \rangle H_2O$
- stabilita komplexů: C > N > O > F (elektronegativita)
  - je-li donorem O, N, S, stoupá stabilita komplexu téhož ligandu s různými kationty:
    $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+}$

Ligandy

$CN^-, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_2^-, S_2O_3^{2-},$
$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{2-}, P_2O_7^{4-}, NH_3, H_2O, C_5H_6N$

… organické látky s volným elektronovým párem na S, N, O

- analyticky zajímavé komplexy
  - vlastnosti:
    - TERMODYNAMICKY STABILNÍ
    - KINETICKY LABILNÍ rychle reagují
- CN^- >> … z anorganických jednodonorových ligandů
- organické polydonorové ligandy:
  - aminopolykarboxylové kyseliny:
    - nitrilotrioctová, ethylendiamintetraoctová, diamincyklohexan tetrakarboxylová
    - jsou to: tetradonorová až hexadonorová činidla – s kovovými ionty – stále cyklické komplexy (pětičlenné cykly) 1:1 M^+ až M^{4+}

Komplexní sloučeniny – analytický význam

- komplexace → změna vlastností iontu
  - náboj, zbarvení, reaktivnost

  - citlivější a selektivnější důkaz
  - snazší oddělení

  - zbarvené k. → kvalita, spektrofotometrie
  - stálé rozpustné k. → maskování, odměrné stanovení
  - málo rozpustné k. → dělení, gravimetrie

Komplexní sloučeniny – analytický význam

KOMPLEXNÍ

KATIONTY ANIONTY NEELEKTROLYTY

1) kationty: akvakomplexy $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$

amminkomplexy $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

smíšené komplexy $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$

nitrosokomplexy $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ důkaz dusitanů

thiokyanátové komplexy $[Fe^{III}(SCN)]^{2+}$

Komplexní sloučeniny – analytický význam

2) anionty: halogenokomlexy $[AlF_6]^{3+}$

$Hg^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}, Sn^{II,IV}, Sb^{III,V}, Zn^{II}, Co^{II}$

(chloro- a bromo- komplexy)

kyanokomplexy $[Ag(CN)_2]^-$

thiokyanatokomplexy $[Fe(SCN)_x]^{3-x}$

thiosulfátokomplexy $[Ag(S_2O_3)]^-$

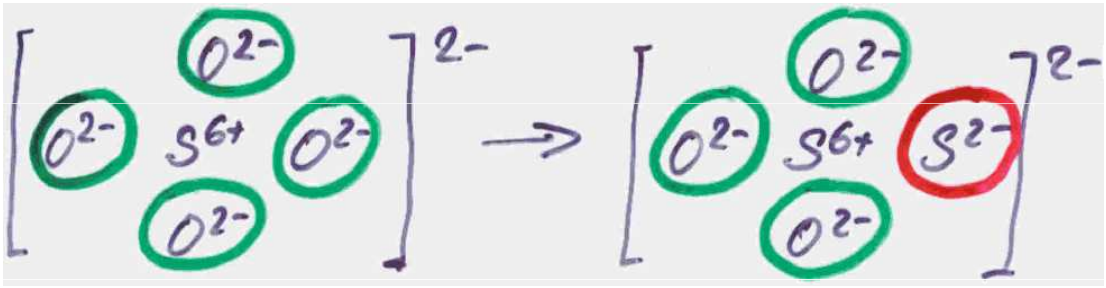
hydroxokomplexy $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$

thiokomplexy $[AsS_3]^{3-}$

$\left(As^{II,V,}, Sb^{III,V}, Sn^{IV}, Hg^{II}\right)$

polykyseliny: anionty kyslíkatých kyselin = komplexní sloučeniny

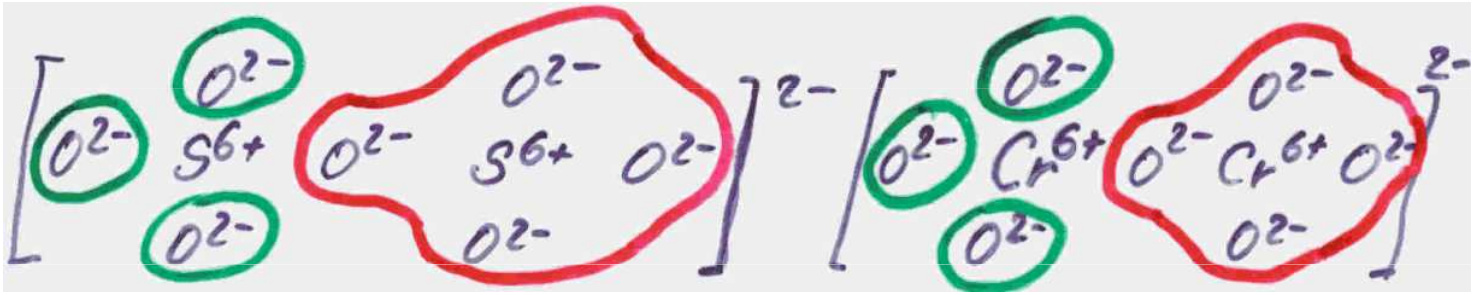
Komplexní sloučeniny – analytický význam



$[SO_4]^{2-}$ $[S_2O_3]^{2-}$

tetraoxosíran monothiotrioxosíran thiosíran

- **isopolykyseliny**: náhrada O^{2-} aniontem téže kyseliny



$[S_2O_7]^{2-}$ $[Cr_2O_7]^{2-}$

sulfatotrioxosíran chromatotrioxochroman

Komplexní sloučeniny – analytický význam

- **heteropolykyseliny**: od kys. fosforečné, arseničné, křemičité nahrazení kyslíkových aniontů anionty $Mo_3O_{10}^{2-}$

  $H_3PO_4 \rightarrow H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ (molybdenan amonný)

  kyseliny tetrakis-trimolybdato fosforečná

  $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ důkaz, dělení, stanovení **P**

  žlutá krystalická sraženina

  $(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$ $(NH_4)_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$

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

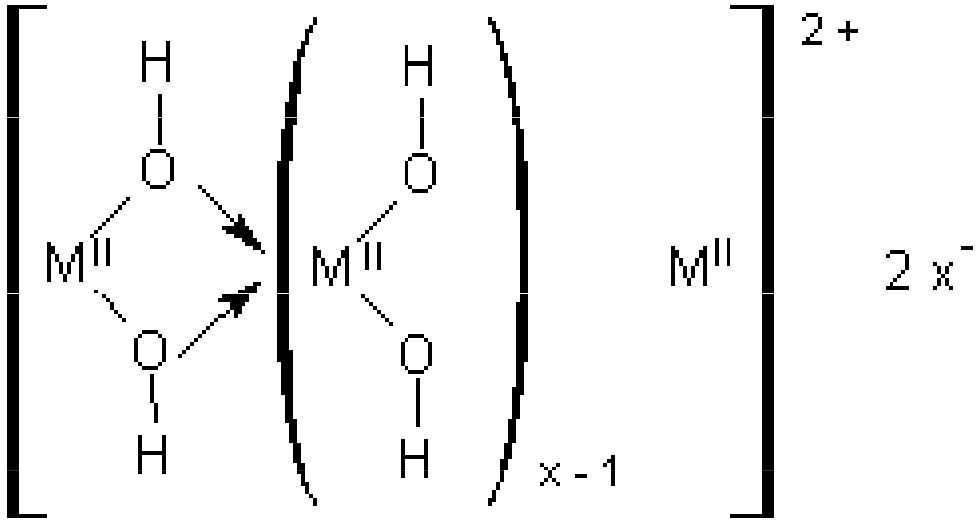
Cheláty

- cyklické komplexy (kationty, anionty, neelektrolyty)
  - velmi výrazná změna vlastností (barva, reaktivita)
  - stabilnější odpovídající necyklické polydonorové komplexy

- anorganické ligandy
- organické ligandy

Cheláty

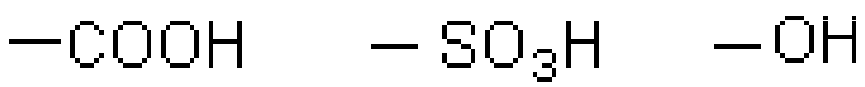
- anorganické ligandy
  - komplexní kationty v zásaditých solích $M^{II}X_2 \cdot x\left[M^{II}(OH)_2\right]$



  - vícejaderný komplexní kation – čtyřčlenné kruhy
  - narůstání řetězců = stárnutí hydroxidů → pokles rozpustnosti, podobně sulfidy (stárnutí sulfidů)

Cheláty

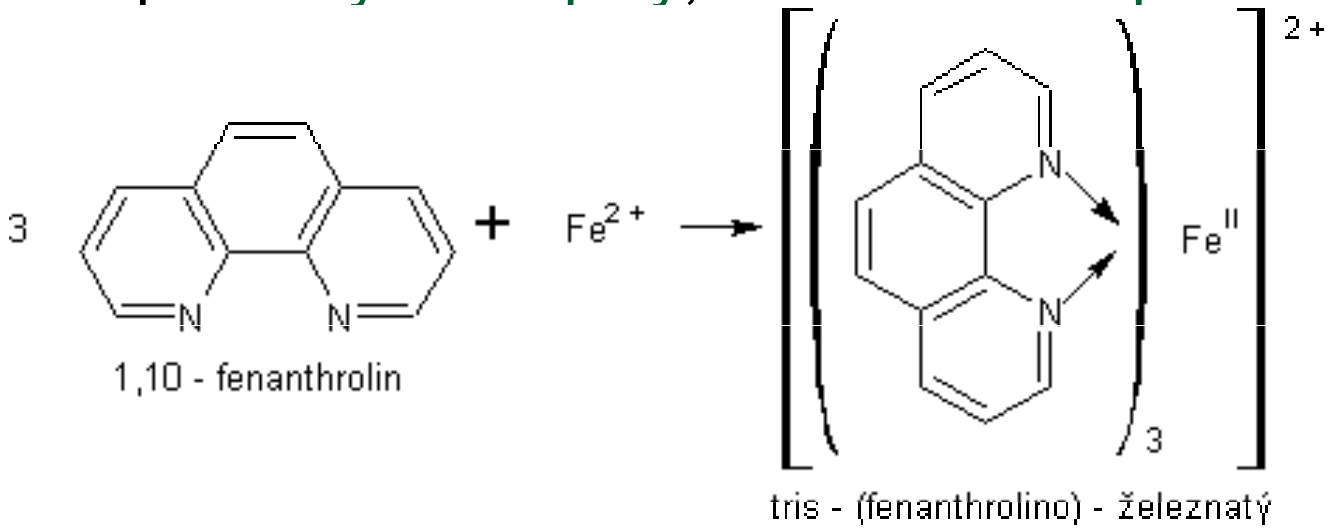
- organické ligandy
  - org. molekula se dvěma reaktivními skupinami (vhodně umístěné)
  - **aciskupiny**
    - kyselé (nahraditelné H^+)



  - **cykloskupiny**
    - zásadité (volný elektronový pár)

Cheláty

- organická molekula obsahuje:
  - alespoň 2 cykloskupiny, žádnou aciskupinu



stabilní -3 pětičlenné chelátové kruhy a přechodný kov červená barva

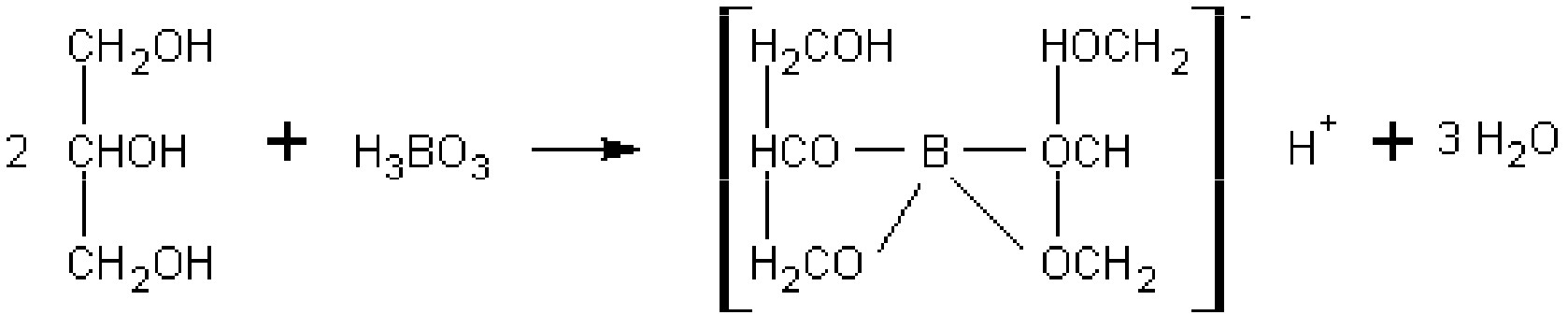
redoxní indikátor

tris-(fenanthrolino) Fe^{2+} ↔ tris-(fenanthrolino) Fe^{3+}

červený ↔ modrý

Cheláty

- <u>větší počet aciskupin než ≈ + náboji</u> centr. iontu → cyklický komplexní anion
  - glycerin + kyselina boritá



kys. bis - (glycerino)-boritá

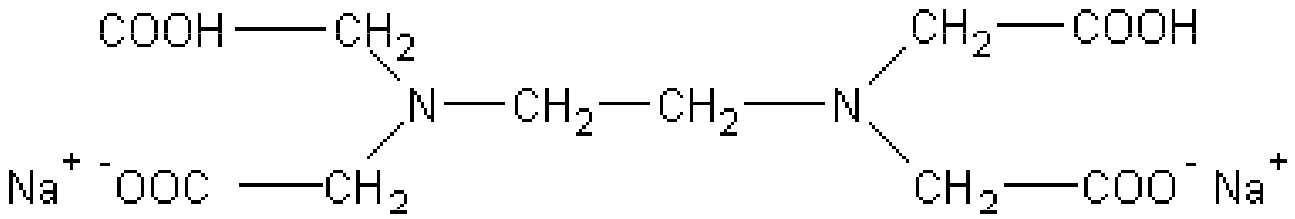
  - H^+ je v objemném chelátu méně poután než kationtem B^{3+} v kys. borité → lepší disociace → silnější kyselina → výraznější změna pH při titraci

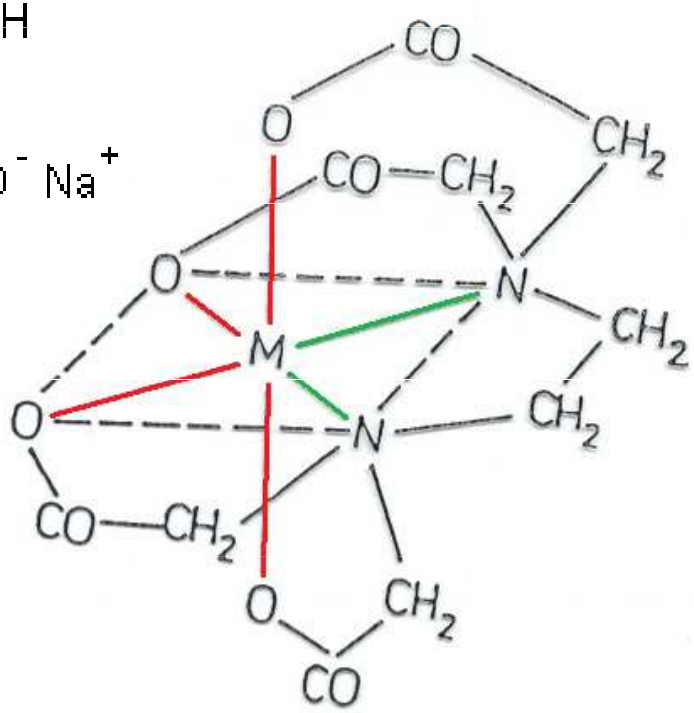
Aminopolykarboxylové kyseliny

- cykloskupiny (-N= a =CO)
- aciskupiny (-COOH)
  - s většinou kationů stálé a ve vodě rozpustné komplexy ethylendiamintetraocotvá kyselina H_4Y, 4 aciskupiny –COOH, 2 cykloskupiny –N=, disodná sůl $Na_2H_2Y.2H_2O$ – lépe rozp.

Aminopolykarboxylové kyseliny

- CHELATON 3, KOMPLEXON III





$$Na_2H_2Y \leftrightarrow 2Na^+ + H_2Y^{2-}$$

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY^{2-} + 2H^+$$

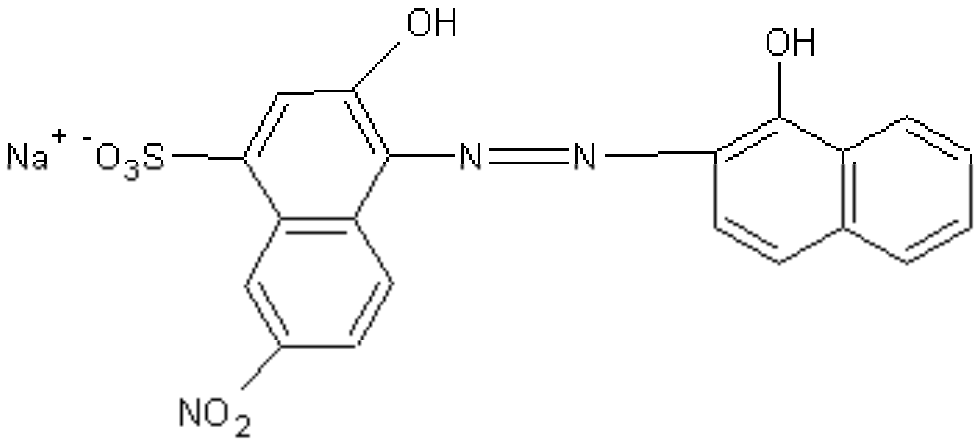
$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY^- + 2H^+$$

$$M^{4+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY + 2H^+$$

jednomocné ionty tvoří jen málo stálé komplexy

Komplexometrické metalochromní (chelatometrické) indikátory

- vznik chalátů s ionty kovů – mají menší stabilitu než komplexy kovů s chelatonem a jsou barevné
- konec titrace – komplex indikátor s kovem se rozloží a zmizí zbarvení – chelatonát je bezbarvý
- **eriochromčerň T**



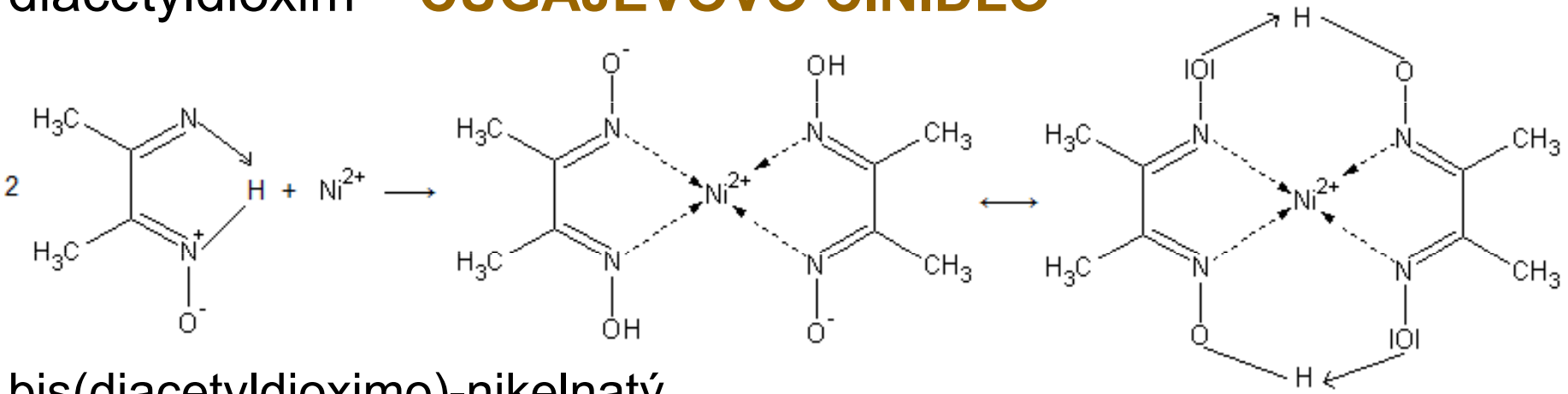
titrace Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}

  - dále: murexid, xylenolová oranž

Cyklické komplexní neelektrolyty

- vnitřně komplexní sloučeniny
- výrazně zbarvené, nerozpustné ve vodě, rozp. v org.
- obsahují současně aci- a cyklo- skupinu
- selektivní reakce

- diacetyldioxim = **ČUGAJEVOVO ČINIDLO**



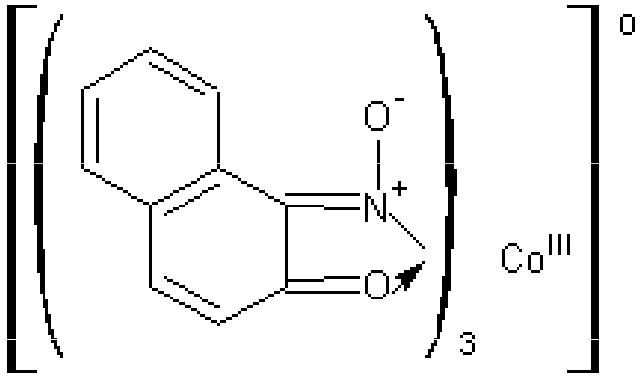
bis(diacetyldioximo)-nikelnatý

chelát – růžová sraženina

žlutá sraženina s Pd^{II}

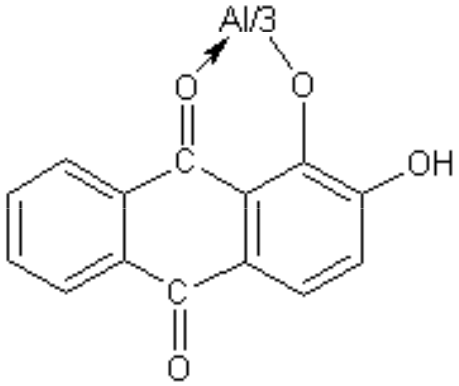
Neutrální cheláty

- s diacetyldioximem a další
- α-nitroso-β-naftol s Co^{III} v CH_3COOH → červenohnědá sraženina



ILINSKÉHO ČINIDLO

- tris-(alizarino)-hlinitý chelát

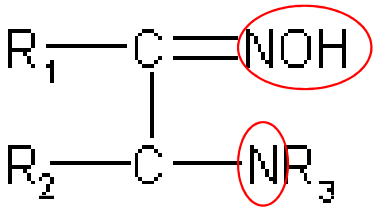


vybarvování hydroxidů (laků)

„červený lak“ Al^{III}, Mg^{II}

Funkčně analytické skupiny

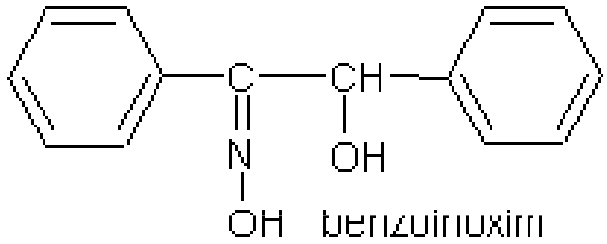
- jsou kombinace aci- a cyklo- skupin, které dávají s určitým kationtem podobné reakce, např.:



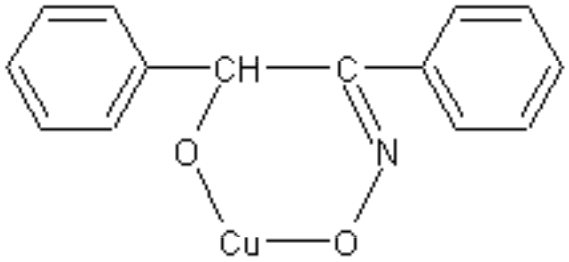
R_1, R_2, R_3 radikály

R_3 muže být H nebo OH

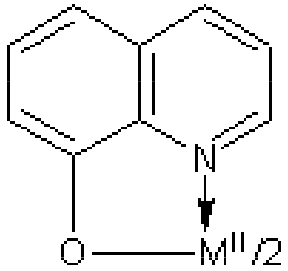
- poskytuje s Ni^{2+} vždy červené/oranžové cheláty málo rozpustné ve vodě
- stanovení Cu – benzoinoxim (kupron)



benzoinoxim



v NH_3 zelená sraženina



oxinát

8-hydroxychinolin + kation

- gravimetrie nebo bromatometrická titrace

Metalochromní indikátory

	v roztoku přítomno
před titrací	M^{m+}
po přidání indikátoru	$M^{m+}, \underline{MInd}\ (zbarvený\ komplex)$
po přidání chelatonu H_2Y^{2-} v průběhu titrace	$M^{m+}, MY^{(m-n)}, \underline{MInd}$
těsně před b. ekvivalence	$MY^{(m-n)}, \underline{MInd}$
v bodě ekvivalence	$MY^{(m-n)}, \underline{Ind^{m-}}\ (zm.\ barvy)$

- **eriochromčerň T**
- **xylenolová oranž**
- **fluorexon**
- **murexid**

Metalochromní indikátory

- **eriochromčerň T** $H_2Ind^- \leftrightarrow HInd^{2-} \leftrightarrow Ind^{3-}$
  červená modrá žlutozelená
  - při pH 7-11 je roztok modrý, kovy zde tvoří červené komplexy
    $HInd^{2-} + Mg^{2+} \leftrightarrow MgInd^- + H^+$
    modré červené 10^{-5}, 10^{-6}M roztok Mg^{2+}
  - v bodě ekvivalence $Mg^{2+} \rightarrow MgY^{2-}$ $Mg, Zn, Cd, Pb, Mn, pH = 10$
    $MgInd^- \rightarrow MgY^{2-}$
- **xylenolová oranž** (sulfoftaleinové barvivo) H_5Ind
  - 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_6Ind
  - Ca^{2+} v přítomnosti Mg^{2+} (nadbytek) žlutozelená fluorescence → světle růžová (ekv.)
- **murexid** (amonná sůl kys. purpurové)
  - Ca při pH 10 červená → modrofialová (ekv.)

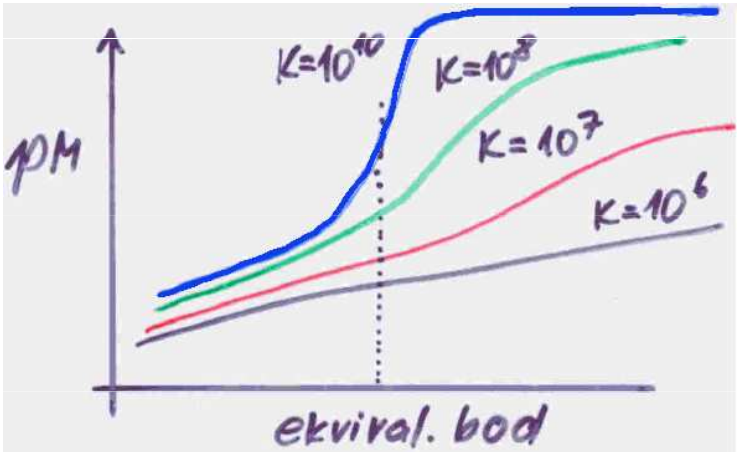
Chelatometrické titrace

- disodná sůl EDTA – chelaton 3
- $pK_1 = 1{,}99 \quad pK_2 = 2{,}67 \quad pK_3 = 6{,}16 \quad pK_4 = 10{,}26$
- s kationty tvoří málo disociované, stabilní, rozpustné komplexy $MY^{(m-4)+}$

- podmíněné konstanty stability, závislost na pH

TITRAČNÍ KŘIVKY

$$H_2Y^{2-} + M^{m+} \leftrightarrow MY^{(m-4)+} + 2H^+$$



závislost na konst. stability

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

koeficienty vedlejších reakcí

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

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

$$pM = f(V)$$

Chelatometrické titrace

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

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 indikátor)
  - potenciometricky (elektrody)

Chelatometrické titrace

- **standardizace odměrného roztoku 0,05M chelatonu 3**
  - $PbCl_2$, urotropin (tlumič), xylenolová oranž
    fialově červená → citrónově žlutá
    $H_2Y^{2-} + Pb^{2+} \leftrightarrow PbY^{2-} + 2H^+$
  - 1cm^3 0,05M chelatonu 3 ≈ 0,05 mmol H_2Y^{2-} ≈ 0,05 mmol Pb ≈ 13,91 mg Pb
- **stanovení Mg^{2+}**
  $H_2Y^{2-} + Mg^{2+} \leftrightarrow MgY^{2-} + 2H^+$
  - 1cm^3 0,05M chelatonu 3 ≈ 0,05 mmol H_2Y^{2-} ≈ 1,21 mg Mg^{2+}
  - vzorek (Mg^{2+}) + tlumič NH_4Cl/NH_4OH + eriochromčerň T
    vínově červená → modrá

Chelatometrické titrace

- **stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+} vedle sebe v jednom vzorku**
  - princip:
    - 1. část vzorku – titruje se selektivně Ca^{2+} ne fluorexon: žluto-zelená → růžová, 2M KOH
    - 2. část vzorku – Ca + Mg na eriochromčerň

$$\log K_{CaY} = 10{,}7 \rangle \log K_{MgY} = 8{,}7$$

1. titrace Ca: fluorexon, 2M KOH
2. titrace Ca + Mg: eriochromčerň, NH_4Cl/NH_4OH

obsah Mg se počítá z rozdílu spotřeb