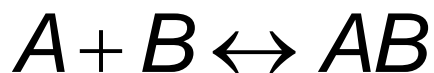

ODMĚRNÁ ANALÝZA

Odměrná analýza

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



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 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
- bromatometrie (BrO_3^-)
- jodometrie (I_2)

□ reduktometrické titrace

- titanometrie (Ti^{3+})
- chromometrie (Cr^{2+})
- jodometrie ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-})

Odměrné nádoby

- 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 $\pm 0,02\%$ rel. při $\Delta t = \pm 1^\circ\text{C}$
- roztažnost skla

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

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

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 cm³
- údaj zahrnuje:
 - korekci na roztažnost vody s teplotou
 - korekci na vztlak vzduchu (baňka, závaží)
 - hustota vzduchu korig. na teplotu a obsah H₂O 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. H₂O a vzduchu, uplatní se korekce: $\Delta V = m[(760,0 - p) \cdot 1,4 + (t_{rz} - t_{H_2O}) \cdot 4] \cdot 10^{-6} \quad [cm^3]$

Příklad

- Jaký objem má baňka (odměrná) na 250 cm³ 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 $V = 250 \text{ cm}^3$ při 20°C je třeba odvážit $997,631/4 = 249,408 \text{ g}$ vody 17°C teplé; při téže teplotě vzduchu a při tlaku 760 torr. Korekce na teplotu vzduchu a tlak je:

$$\begin{aligned}\Delta V &= 249,408 \left[(760 - 771) \cdot 1,4 + (21 - 17) \cdot 4 \right] \cdot 10^{-6} = \\ &= 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad - \text{ zanedbate ln é}\end{aligned}$$

Příklad

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

$$249,41 \text{ g} \dots\dots 250 \text{ cm}^3$$

vážením bylo zjištěno

$$249,12 \text{ g} \dots\dots x \text{ cm}^3$$

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

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

Jak jsou vypočteny hodnoty \underline{m} pro kalibraci odměrných nádob v tabulkách?

- Příklad: Vypočtete, kolik H_2O by bylo třeba navážit za tlaku 760 torr při teplotě vody i vzduchu 23°C, 50% vlhkost, aby vymežila 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 \rightarrow
$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(23^\circ\text{C}) = 0,997533 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \rightarrow \underline{m_1 = 997,533 \text{ g}}$$

Jak jsou vypočteny hodnoty \underline{m} pro kalibraci odměrných nádob v tabulkách?

2) zjistíme, jaké hodnoty m_2 mosazného závaží je třeba použít pro odvážení $1000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ 23°C teplé na vzduchu; prázdnou baňku vytárujeme naplníme vodou a zvažíme

dle **ARCHIMEDOVA ZÁKONA** platí

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

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

Jak jsou vypočteny hodnoty \underline{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

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

Jak jsou vypočteny hodnoty \underline{m} pro kalibraci odměrných nádob v tabulkách?

Z tabulek: Hmotnost nasyc. vodní páry v 1 cm^3 při 23°C je $2,062 \cdot 10^{-5} \text{g}$

$$50\% \text{ vlhkost} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ tj. } 1,032 \cdot 10^{-5} \text{ g} \rightarrow \rho_{vz}(23^\circ, 50\% \text{ vlh.}, 760 \text{ torr}) = \\ = (1,17574 \cdot 10^{-3} + 1,032 \cdot 10^{-5}) \text{ g/cm}^3 = \rho_{vz} = \underline{1,1860 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

Nyní spočítáme \underline{m}_2

$$m_2 = \frac{\rho_{H_2O}(23^\circ) \cdot 1000 - \rho_{vz} \cdot 1000}{1 - \rho_{vz} / \rho_z} = \\ = \frac{997,533 - 1000 \cdot 1,186 \cdot 10^{-3}}{1 - 1,186 \cdot 10^{-3} / 8,4} = 996,508 \text{g}$$

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

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

3) Baňka 1000 cm³ (20°C) má při (23°C) objem daný roztažností skla:

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

k hodnotě m_2 je třeba přidat

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

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

Výsledek: 1000 cm³ při 20°C a 760 torr odpovídá 996,588 g H₂O 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 stříčky 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 [dm³.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 $^{12}_6\text{C}$
- **elementární částice**: atom, molekula, ion, elektron, zlomek molekuly, atomu, iontu, který odpovídá 1 elektronu nebo H (chemický ekvivalent) také násobek ...

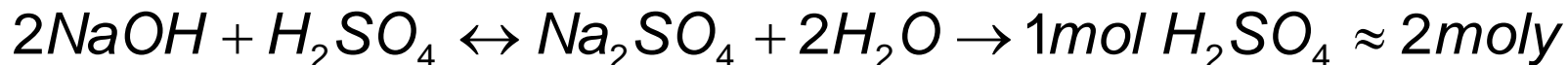
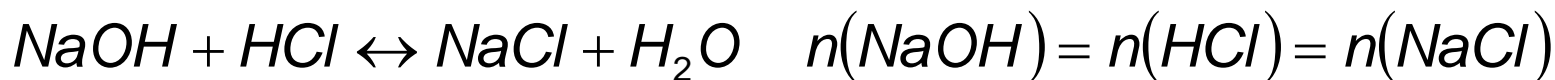
$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

např.: 1 mol ($\text{H}_2\text{SO}_4 / 2$)

Koncentrace roztoků

- jednotkové látkové množství má extenzivní vlastnosti: 1 mol má:
 - molární hmotnost – číselně = rel.mol.hm.
zápis: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1 \text{ mol} \approx 98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4$
 - molární objem $M/\rho = V_m$ ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
 $V_m(\text{H}_2\text{O}), 25^\circ\text{C}$, je $18,07 \text{ cm}^3$
 - náboj (1 mol iontů $\text{Cu}^{2+} \approx 1,93 \cdot 10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Poměry látkových množství v ekvivalenci



NaOH → poměr lát. množ. v ekvivalenci je

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

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

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

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4 / 2)$$

milimol \approx mmol – při titracích (vhodnější množství)

1000 ml 0,1 M HCl \approx 0,1 mol HCl → 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 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) = ?

$$c_{HCl} = \frac{100 \cdot 0,1 [mmol\ HCl] - 90 \cdot 0,1 [mmol\ NaOH]}{190} =$$
$$= \frac{1}{190} = 0,0053\ mmol \cdot ml^{-1} = \underline{\underline{0,0053\ M\ HCl}}$$

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

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

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

$$x(\%) = (m_A / z) \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot 100 \quad (m_A \text{ je v } V_a)$$

Stechiometrické vztahy a poměry v ekvivalenci u odměrných metod

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

$$1\text{mol } e^- \cong 1\text{mol} \left(\frac{\text{KMnO}_4}{5} \right) \cong 1\text{mol} \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{1} \right) = 1\text{mol} \left(\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{2} \right)$$

roztok KMnO_4 ; $c(\text{KMnO}_4 / 5) = 0,1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \approx [(158,04 / 5) \cdot 0,1]$

gramů KMnO_4 v 1 litru roztoku, $M(\text{KMnO}_4) = 158,04\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

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

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

Stechiometrické vztahy a poměry v ekvivalenci u odměrných metod

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

$$1\text{ml } 0,02\text{M } \text{KMnO}_4 \cong 0,02\text{mmol } \text{KMnO}_4 \cong 0,1\text{mmol } \text{Fe}^{2+}$$

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

Příklady výpočtů titračních stanovení dle a), b)

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



$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{ch.ekv.}) = M(\text{CO}_2 / 2) = 22,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

- provedení: 600,0mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow V_0 = 100\text{ml}$; $V_a = 10\text{ml}$
spotřeba $V_{\text{ekv}} = 10,5\text{ml HCl}$; $c = 0,11\text{mol.l}^{-1}$
- a) 1mol. ch. ekv. $\cong 1\text{mol H}^+ \cong 1\text{mol HCl} \cong 1\text{mol} (\text{CO}_2 / 2) \cong$
 $\cong 1\text{mol} (\text{Na}_2\text{CO}_3 / 2)$ t. j.:

1 ml 0,1 M HCl obsahuje 0,1 mmol HCl, reaguje s 0,1 mmol $(\text{Na}_2\text{CO}_3/2) \approx$ 5,29 mg Na_2CO_3 , odpovídá 0,1 mmol $(\text{CO}_2/2) \approx$ 2,2 mg CO_2 \rightarrow **výpočet:**

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

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

$$10,5 \cdot 0,11 \text{ mmol} (\text{CO}_2 / 2)$$

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

ve 100 ml původního roztoku:

$$10,5 \cdot 0,11 \cdot 10 \text{ mmol } \text{CO}_2 / 2$$

v navážce:

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

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

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

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

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

Stanovení obsahu CO₂ v bezv. Na₂CO₃ titr. 0,1M HCl na m.o.

- b) 1mol Na₂CO₃ ≈ 2mol HCl ≈ 1mol CO₂

poměr lát. 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 Na₂CO₃ tj. 5,29 mg Na₂CO₃, vzniká 0,05 mmol CO₂ (2,20 mg)

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

n_A/n_T – poměr látkového množství stanovené látky A a titračního činidla T v ekvivalenci

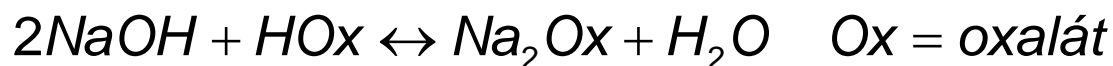
Stanovení titru odměrných roztoků (standardizace, faktorizace). Standardní látky. Primární standard (základní látka)

- 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



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

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

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

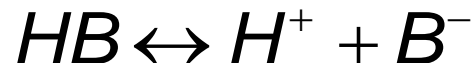
Acidobazické titrace

- vodné prostředí, nevodné prostředí (CH₃)SO, EtOH, C₆H₆, HAc
- voda – vysoká hod. diel. konstanty → dokonalá disoc. elek.

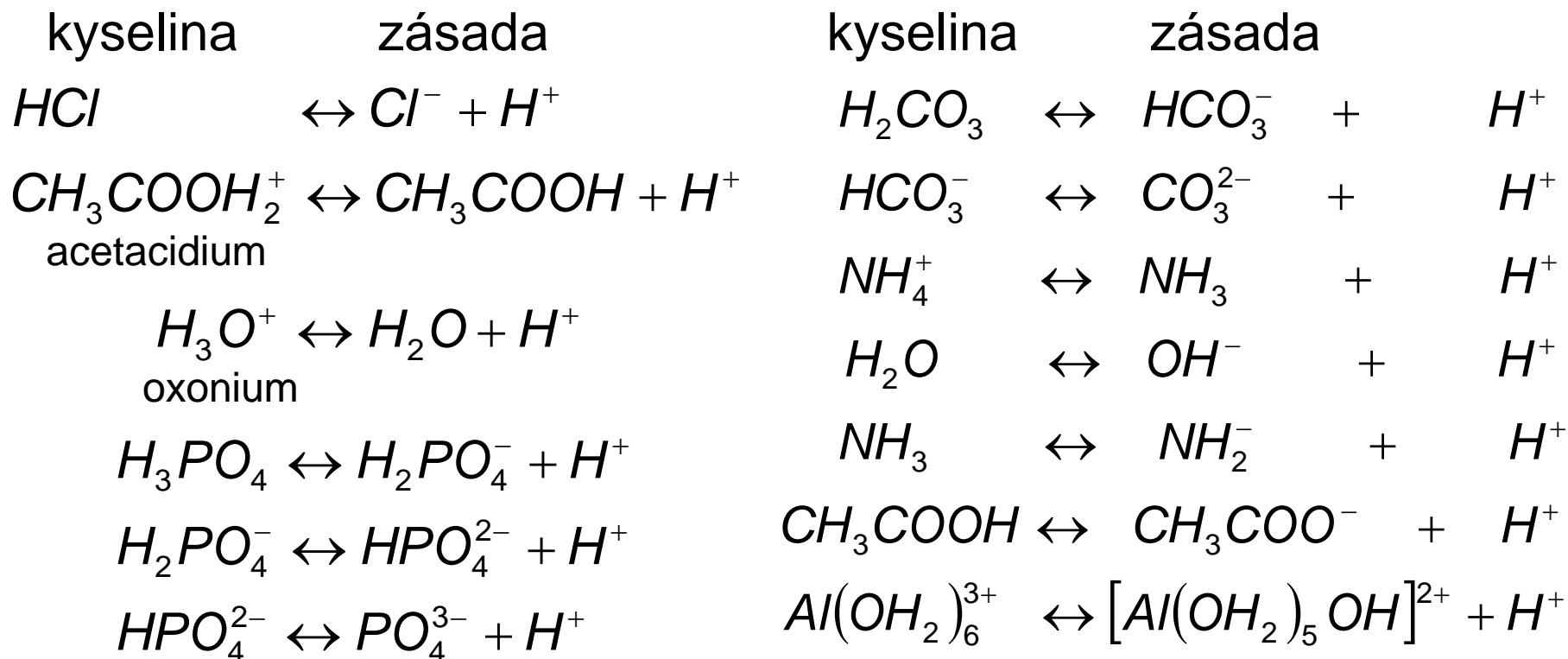
Teorie kyselin a zásad:

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

kyselina \leftrightarrow H⁺ + zásada (konjugovaný pár)

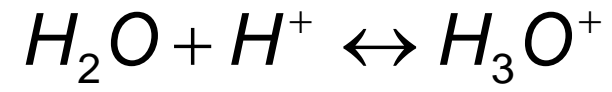


Acidobazické titrace



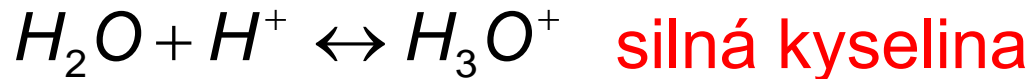
Acidobazické titrace

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



Acidobazické titrace

- silná kyselina je konjugována se slabou bází a naopak

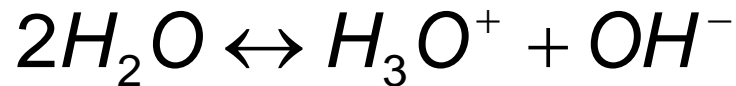


- rozpouštědla:

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

Acidobazické titrace

- amfiprotní rozpouštědla → autoprotolýza



autoprotolytická konstanta:

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

Disociace kyselin a zásad

■ disociace slabé kyseliny



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

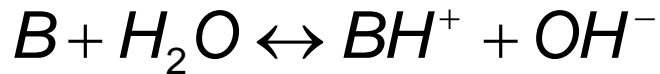
termodynamická disociační
konstanta kyselosti

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

$$K_{HB} = \frac{[B^-] \cdot [H_3O^+]}{[HB]} \approx \frac{[B^-] \cdot [H^+]}{\underline{[HB]}} \quad \begin{array}{l} \text{kyselá disociační konstanta} \\ \text{kyseliny} \end{array}$$

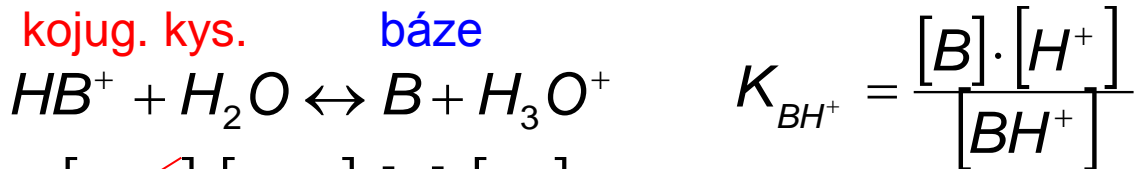
Disociace kyselin a zásad

- disociace slabé báze B



$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad \begin{array}{l} \text{bazická disociační konstanta} \\ \text{zásady} \end{array}$$

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



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

iontový součin (produkt) vody

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

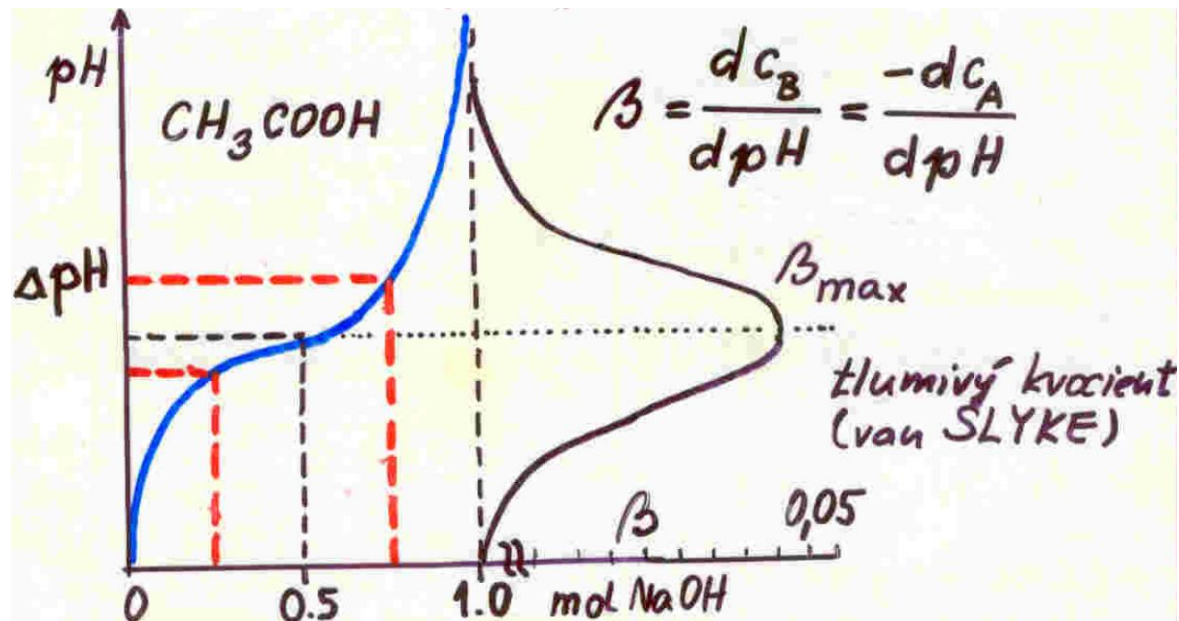
Příklad: $K_{NH_3} = 10^{-4,76}$, $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$

Tlumivé roztoky

- směsi slabých kyselin a jejich konjugovaných zásad nebo směsi slabých zásad a jejich konjugovaných kyselin
- přidavek 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 $[B] + [BH^+] \rightarrow$ malá změna poměru

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

Tlumivé roztoky – titrace slabé kyseliny silnou zásadou



c_B – přidavek silné báze, c_A – přidavek silné kyseliny

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

Tlumivé roztoky

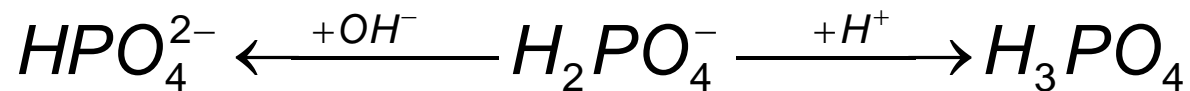
- tlumivý kvocient = tlumivá kapacita – počet molů přidané kyseliny nebo zásady, potřebný na změnu pH o jednotku
- příklad: Acetátový tlumič: HAc/NaAc, $c(\text{HAc}) = c(\text{NaAc}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} = 4,76$

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



Tlumivé roztoky

■ příprava tlumičů

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

příklad: $50 \text{ ml } 0,4M - CH_3COOH + 50 \text{ ml } 0,2M - NaOH \Rightarrow$
 $\Rightarrow 100 \text{ ml } \textit{pufry} : c(CH_3COOH) = c(CH_3COONa) = \underline{0,1M}$

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

příklad: $500 \text{ ml } 0,2M - NH_4OH + 500 \text{ ml } 0,2M - NH_4Cl \Rightarrow$
 $\Rightarrow \underline{0,1 \text{ mol } NH_4Cl \text{ v } 500 \text{ ml} \approx 5,35 \text{ g}}$

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

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

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

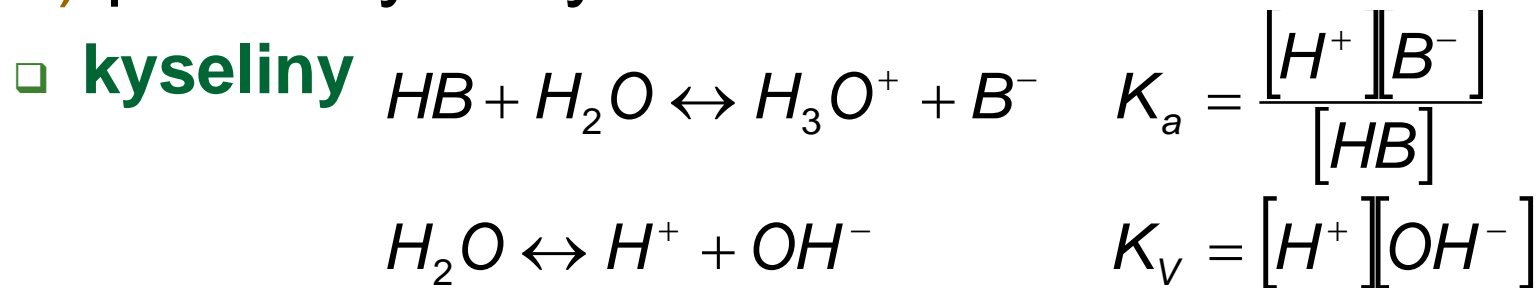
$$[H^+] = c_{HB} + [OH^-] = c_{HB} + K_V / [H^+] \Rightarrow 1 \text{ koř. kvadrat. rce}$$

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

$c < 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dtto kyselina

Výpočty pH

■ 2) pH slabých kyselin a zásad



■ látková bilance:

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

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} [B^-] &= [H^+] - [OH^-] \\ [HB] &= c_{HB} - [B^-] \end{aligned} \right\} [HB] = c_{HB} - [H^+] + [OH^-]$$

■ 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:

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

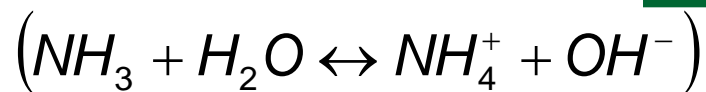
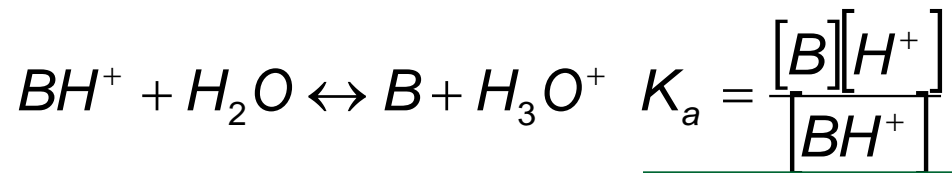
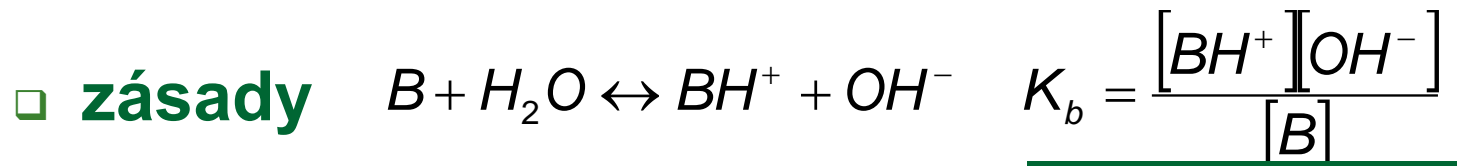
$$\underline{[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{HB}}} \quad \text{tj.} \quad \underline{pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_{HB})}$$

- zanedbáme-li jen

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

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

Výpočty pH



■ **látková bilance:**

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

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

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

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

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: $[OH^-] \ll c_B$

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

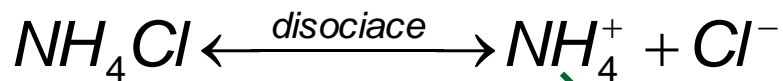
$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_V}{\sqrt{c_B \cdot K_b}} \Rightarrow \log [H^+] = \log K_V - \frac{1}{2} \log c_B - \frac{1}{2} \log K_b \Rightarrow \underline{pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log c_B)}$$

- kritéria pro zjednodušení:

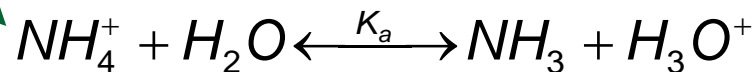
- pH (skutečné) – pH (změřené) = $\pm 0,02$
- $\log [H^+]$ (změřené) – $\log [H^+]$ (skutečné) = $\pm 0,02$
- $[H^+]$ (změřené) / $[H^+]$ (skutečné) = 1,05 – 0,95 ($\pm 5 \%$)

Výpočty pH

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



protolytická reakce



konjugovaná kyselina



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

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

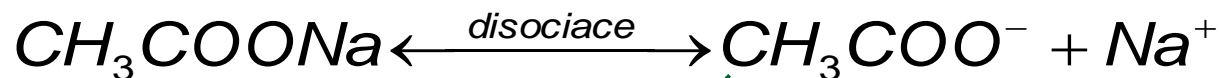
$$K_a \cdot K_b = K_V = [H^+] \cdot [OH^-] \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c(BH^+)}$$

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

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

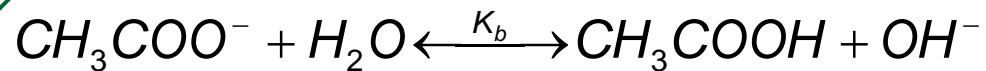
Výpočty pH

□ soli slabých kyselin a silných zásad



protolytická reakce

konjugovaná báze



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

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

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

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

Výpočty pH

■ pH tlumivých roztoků

□ ve vhodném poměru smíšená:

■ kyselina + konjugovaná base

■ base + konjugovaná kyselina

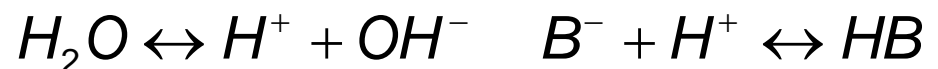
□ látková bilance **kyseliny** $c(HB) = [HB] + [B^-]$ (1)

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



□ látková bilance **zásady** $c(B^-) = [B^-] + [HB]$ (3)

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



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):

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

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

HENDERSONOVA ROVNICE

- zanedbání $[H^+]$ a $[OH^-]$: pufrý 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 $c(HB^+)$

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

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

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

□ 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

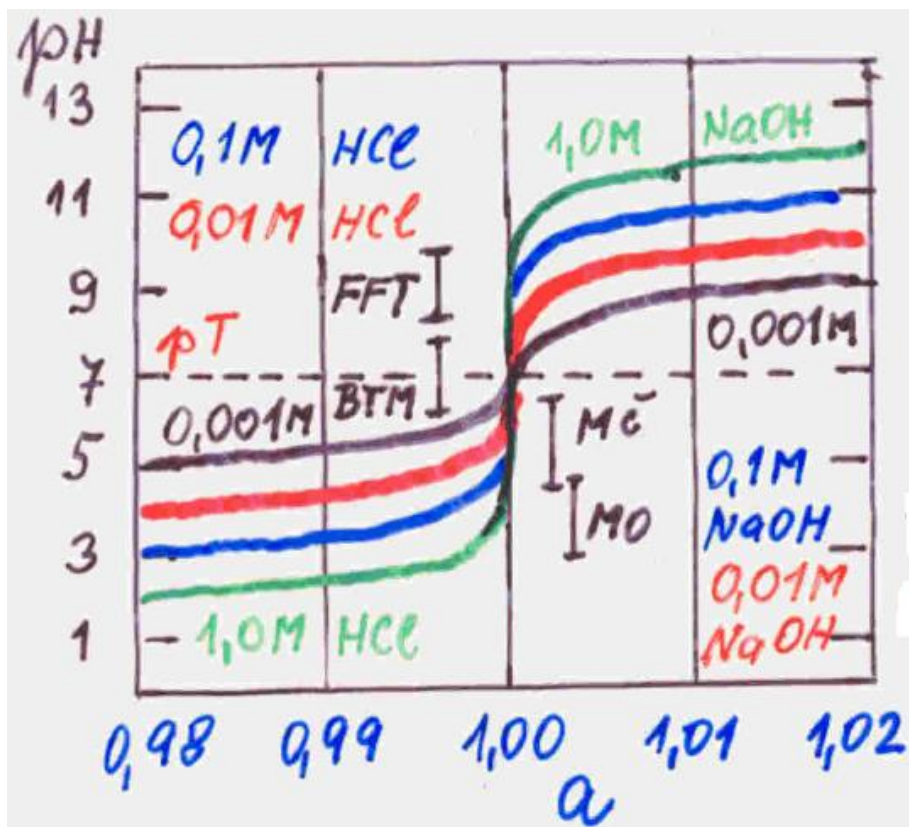
$$c(OH^-) = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V} \quad [H^+] = \frac{K_v}{c(OH^-)}$$

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 – ekvivalentový zlomek

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

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

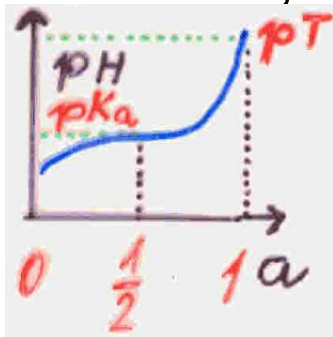
■ titrace slabé kyseliny silnou zásadou

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)



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

$$\frac{d(a)}{d(pH)} \rightarrow \max \quad \frac{d(pH)}{d(a)} \rightarrow \min \quad (\text{max. tlumivá kapacita})$$

inflexní bod

Titrační křivky

- C)** v bodě ekvivalence: pouze sůl – protolyt \approx slabá zásada

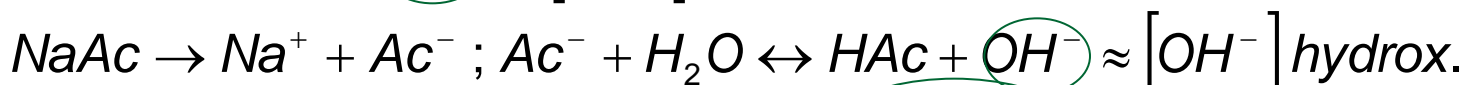
$$pT = pH = \frac{1}{2} \left[14 + pK_a + \log c(B^-) \right]$$

koncentrace soli

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

pT – titrační exponent
inflexní bod

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



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

$c(B^-)$

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 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

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

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

ekvivalentový zlomek

$$\underline{pH = 14 - pK_b}$$

max.tlumivá kapacita

inflexní bod

Titrační křivky

- C)** v bodě ekvivalence: $pT = pH = \frac{1}{2}[14 - pK_b - \log c(B)]$
pouze sůl – protolyt \approx slabá kyselina hydrolýza

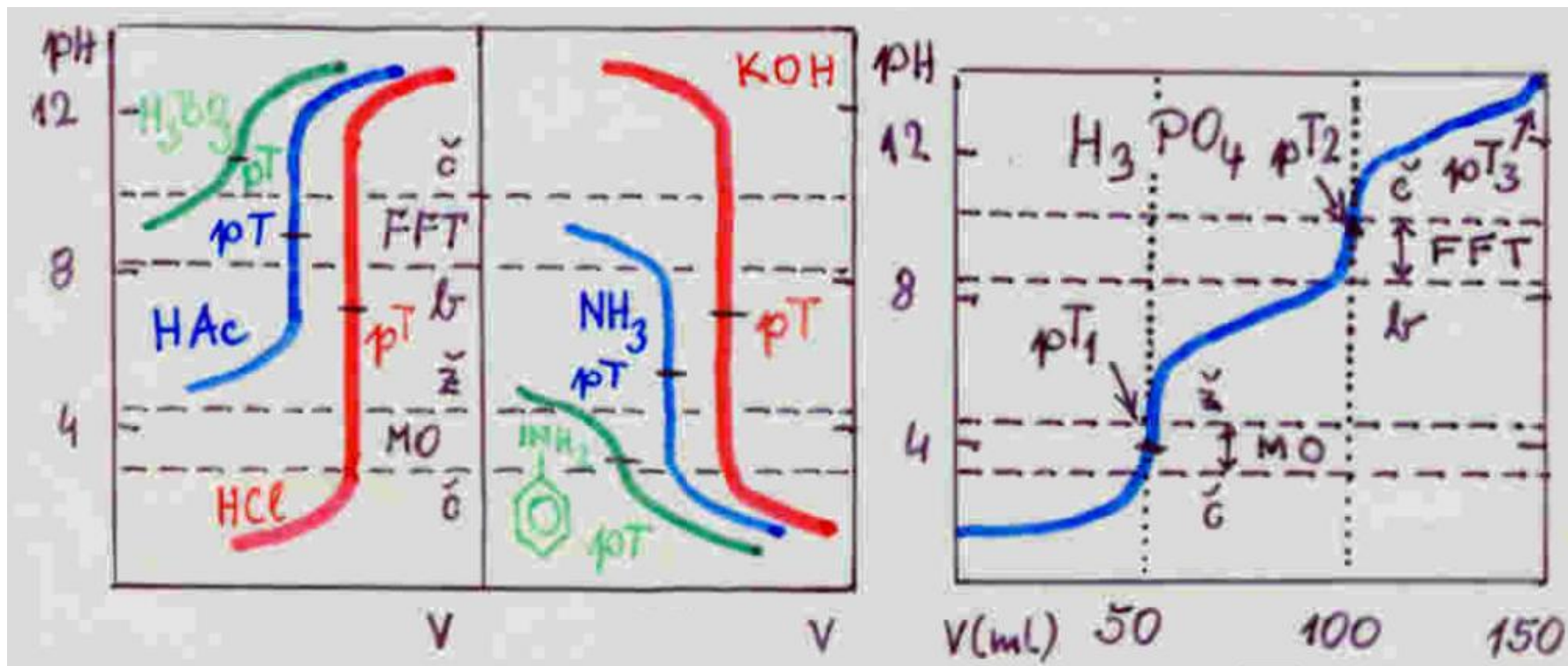
$$c(B) = \frac{V_0 \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0} = \frac{V_{ekv} \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0}$$

pT – titrační exponent
(inflexní bod)

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

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

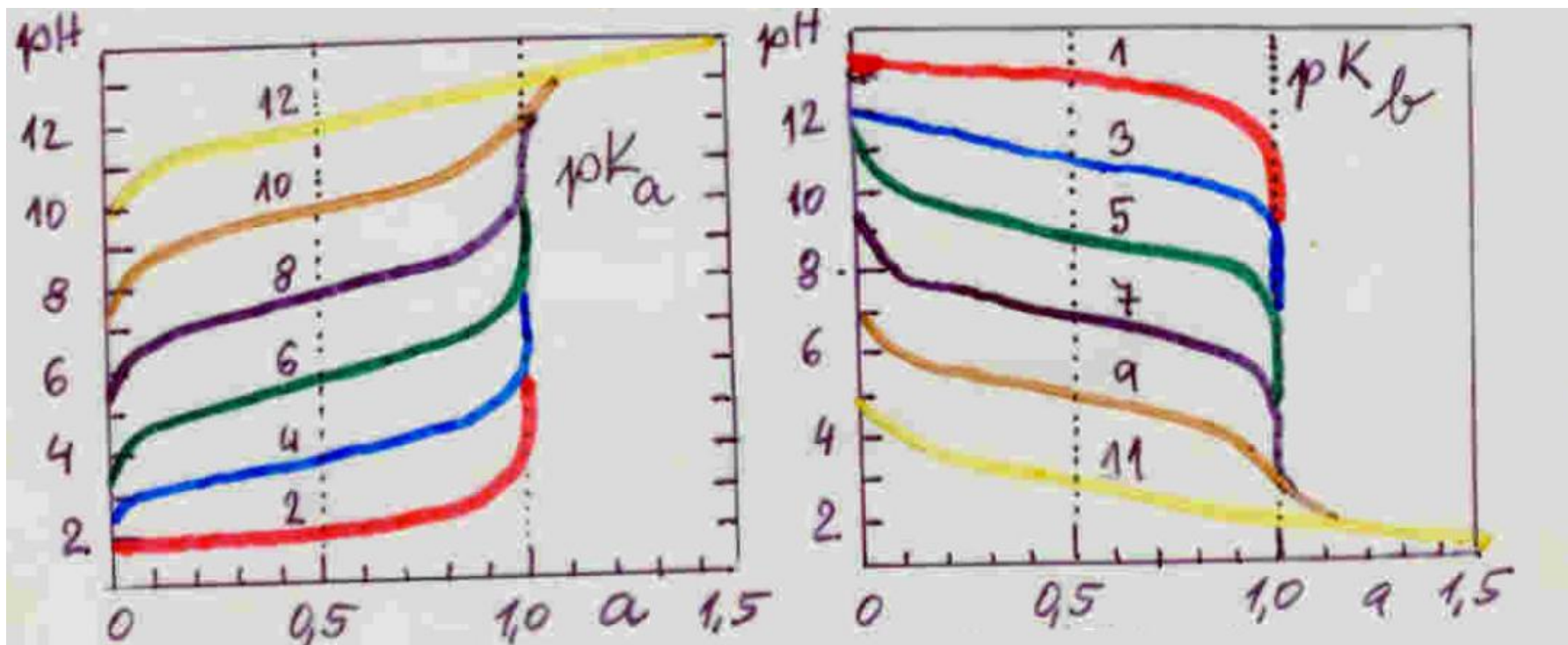
Titrační křivky



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



$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

titrace slabých kyselin

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b$$

titrace slabých zásad

Titrační křivky

- titrační exponent $pT = -\log [H^+]_{ekv}$
 - 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** $pK_a = 4,75$



- 1) $H^+ : pH = -\log [H^+] \quad \underline{\log [H^+] = -pH}; k - 1$

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

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

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) $[H^+] \gg K_a \Rightarrow \log [HA] = \log c = \log 0,05$

$\log [HA] = -1,30$ - rovnoběžka s osou pH

■ b) $[H^+] \ll K_a \Rightarrow \log [HA] = \log c + pK_a - pH = -1,30 + 4,75 - pH$

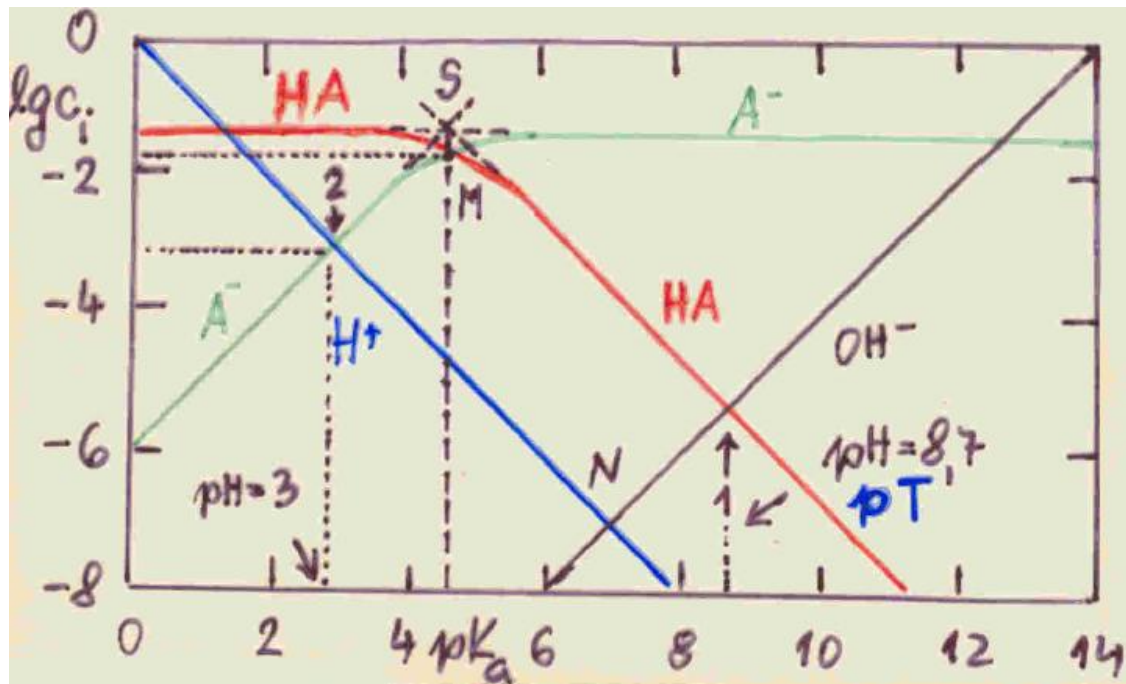
$\Rightarrow \log [HA] = 3,45 - pH \quad k = -1$

□ 4) $A^-: [A^-] = \frac{K_a \cdot c}{[H^+] + K_a}$

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

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

Logaritmické diagramy acidobazických titrací



systémový bod:

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

0,05M CH_3COOH

bod M: skutečný průsečík

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

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

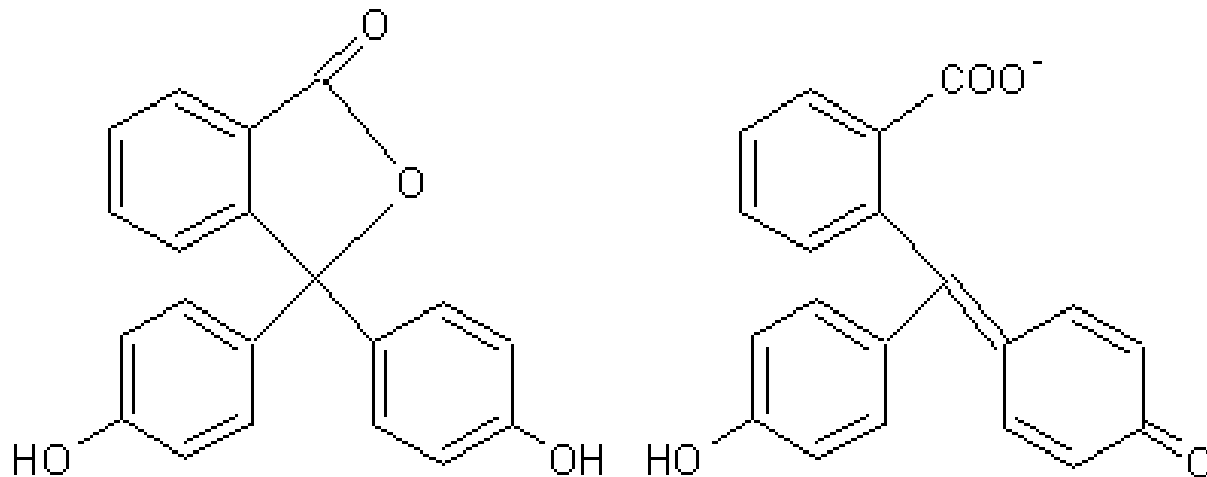
2) → pH čisté 0,05M HAc $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

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

Acidobazické indikátory

- slabé kyseliny nebo zásady – organické sloučeniny

- **ftaleiny**



FENOLFTALEIN

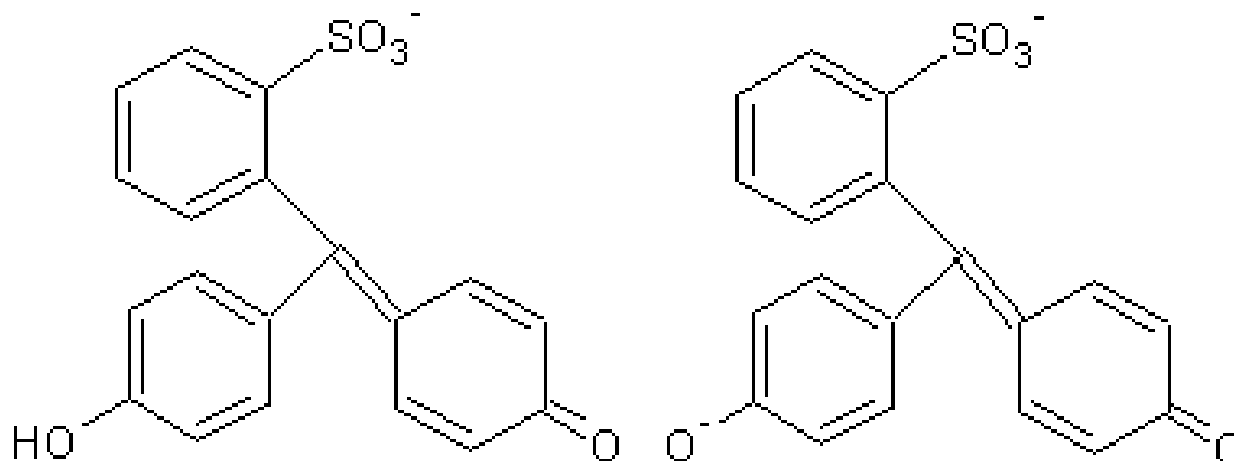
forma H₂-Ind
bezbarvá (lakton)

forma Ind²⁻
červená

jednobarevný

Acidobazické indikátory

□ sulfoftaleiny



FENOLOVÁ ČERVENĚ

forma H-Ind⁻

žlutá

forma Ind²⁻

červená

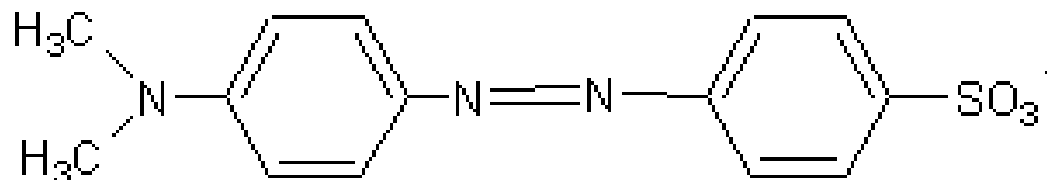
dvojbarevný

Acidobazické indikátory

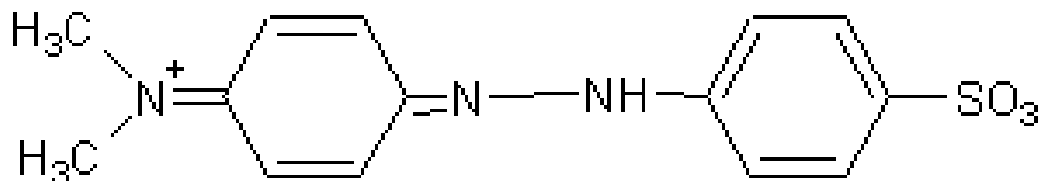
□ azosloučeniny

METHYLORANŽ

p-dimethylaminoazobenzen sulfonan



forma Ind⁻ (žlutá)

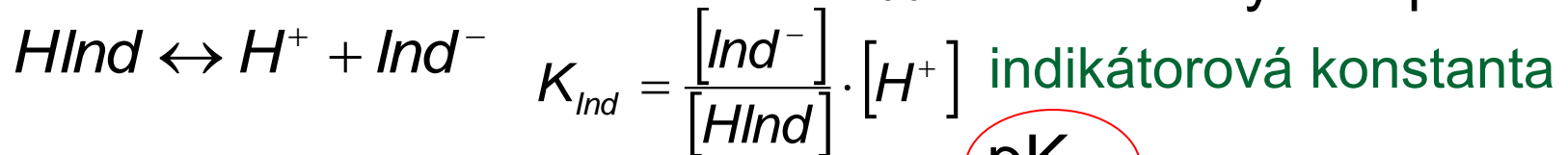


forma H-Ind (**červená**) dvojbarevný

Acidobazické indikátory

■ dvoubarevný indikátor

- funkční oblast indikátoru – interval pH, ve kterém okem lze vnímat barevnou změnu: 10% druhé formy → $\Delta\text{pH} = 2$



$$\left. \begin{aligned} [H^+] &= K_{\text{Ind}} \frac{[H\text{Ind}]}{[\text{Ind}]} = K_{\text{Ind}} \frac{90}{10} \Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_{\text{Ind}} - 1 \\ K_{\text{Ind}} \frac{10}{90} &\Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_{\text{Ind}} + 1 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{indikátorový exponent} \\ \underline{\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1} \end{array}$$

■ jednobarevný indikátor

- pH postřehu zbarvení závisí na koncentraci
- červená u FFT $\approx 10^{-6}$ 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, methylovanž) 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:** $pT=7$, $[H^+] = 10^{-4,75} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

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

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

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

Titrační chyba

- **příklad:** Titrace slabé kyseliny silnou zásadou
pT~pH soli slabé kyseliny a silné zásady
100 ml 0,1M CH₃COOH, 0,2M NaOH, c_B~c(CH₃COO⁻)

$$c_B = \frac{\overset{n(\text{NaOH})}{50 \cdot 0,2}}{\underset{V_0 + V_{\text{ekv}}}{150}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ v bodě ekvivalence}$$

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

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

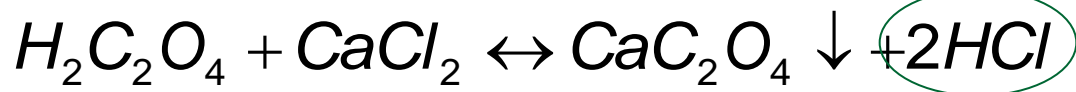
- základní látka pro standardizaci: $\text{HOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hydrogen ftalan draselný
- titrační činidlo: NaOH, KOH
- stanovení
 - silné kyseliny (methylooranž ind.)
 - slabé kyseliny (při FFT ruší $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$)

■ b) ACIDIMETRIE

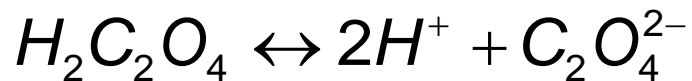
- základní látka pro standardizaci: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3
- titrační činidlo: HCl
- stanovení: slabé zásady retitrací

Alkalimetrie

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



- uvolněná HCl se titruje na methylooranž



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

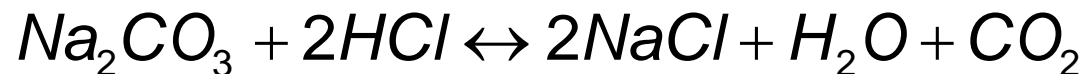
$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M } NaOH \cong 0,1 \text{ mmol } NaOH \cong 0,05 \text{ mmol}$$

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

Acidimetrie

- standardizace odměrného roztoku kyseliny na uhličitán sodný, $M = 105,99 \text{ g.mol}^{-1}$

- titrace na FFT (ruší CO_2 – odstranění povařením)

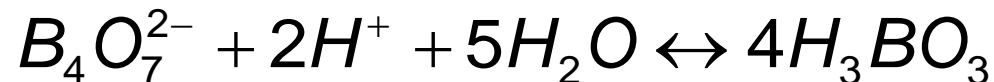


$$1 \text{ mol } \text{H}^+ \approx 1 \text{ mol } (\text{Na}_2\text{CO}_3 / 2) \approx 1/2 \text{ mol } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$$1 \text{ ml } 0,1\text{M } \text{HCl} \approx 1 \text{ mmol } (\text{Na}_2\text{CO}_3 / 2) \approx 5,3 \text{ mg } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

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

$$M = 381,37 \text{ g.mol}^{-1}, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$



- titrace na methyloranž

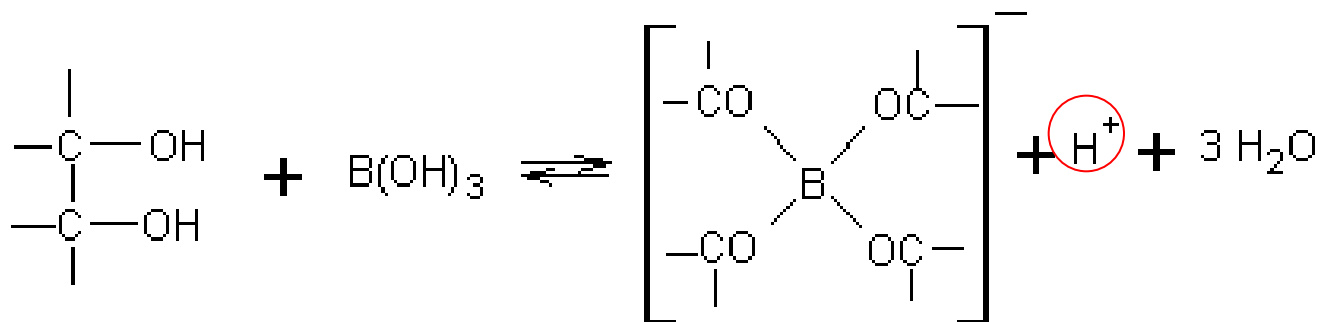
Příklady acidobazických titrací

- 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 $\text{pH} = 4-8,5$) dalším přidáváním NaOH → ovlivnění barevného přechodu indikátoru

Stanovení slabých kyselin

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

polyol



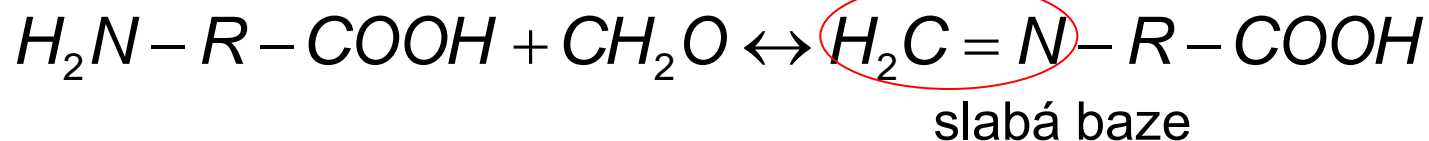
kys. glycerol(manito)boritá

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

Stanovení slabých kyselin

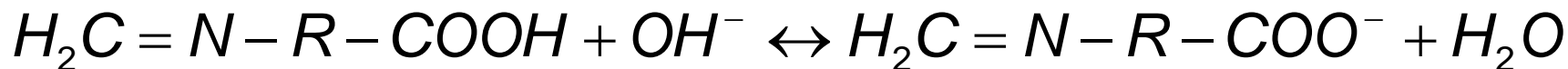
□ aminokyseliny

- amfoterní struktura $\text{NH}_3^+\text{R.COO}^-$
- konkurenční vliv bazické aminoskupiny (silná base)
- přidavek formaldehydu → SCHIFFOVA BÁZE



→ pak se sníží o 3 až 4 jednotky

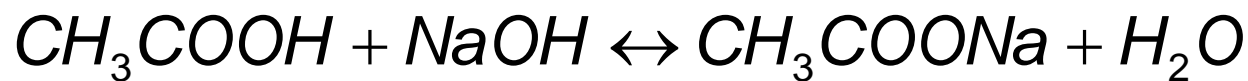
→ titrace NaOH na FFT:



například kyselina aminooctová

Stanovení slabých kyselin

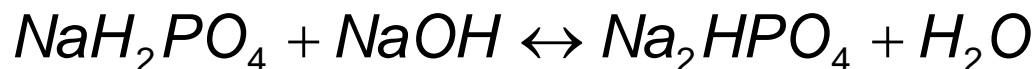
□ kyselina octová



- titrace NaOH na FFT

Stanovení vícesytných kyselin

- **kyselina fosforečná** H_3PO_4 - trojsytná



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

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

$pT_1 = 4,72$ titrace do 1.stupně

$1 \text{ mol } H^+ \approx 1 \text{ mol } H_3PO_4$

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

- 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



$1 \text{ mol } H^+ \approx 1 \text{ mol } (H_3PO_4 / 2)$

$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M } NaOH \approx 0,1 \text{ mmol } NaOH \approx 0,05 \text{ mmol } H_3PO_4$
 $\approx 0,1 \text{ mmol } (H_3PO_4 / 2) \cong \underline{4,90 \text{ mg}}$

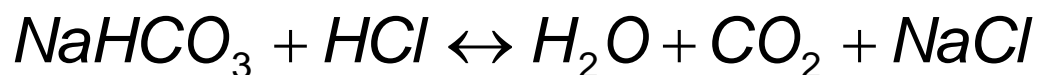
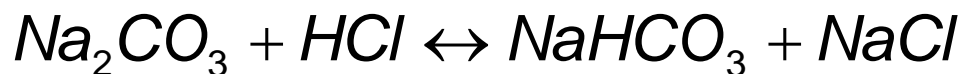
- titrace na fenolftalein
- přidavek NaCl

Stanovení slabých zásad

- nepřímá titrace (retitrace)
 - analyzovaná látka reaguje s přebytkem (odměrným) činidla (\rightarrow kvantitativní průběh reakce)
 - nadbytek se stanoví titrací odměrným roztokem
- **stanovení amoniaku** $M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ \quad 1 \text{ mol H}^+ \approx 1 \text{ mol NH}_3$
 $1 \text{ ml } 0,1 \text{ M HCl} \approx 0,1 \text{ mmol HCl} \approx 0,1 \text{ mmol NH}_3 \approx 1,7 \text{ mg NH}_3$
 - k odměrnému nadbytku 0,1M HCl se přidá vzorek obsahující amoniak + methylovaný oranž
 - přebytek HCl se určí retitrací 0,1M NaOH

Stanovení slabých zásad

- **stanovení uhličitanu** (sodného)



- 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 H₂CO₃ ekvival. uhličitanu
- do 1. stupně – fenolftalein
- do 2. stupně – methyloranž – nejčastěji

Stanovení slabých zásad

■ nerozpustné uhličitany (ve vodě)

- uhličitán rozpustný v kyselině (odměrný roztok)
 - nadbytek kyseliny se retitruje odměrným roztokem hydroxidu
- $$MCO_3 + 2HCl \leftrightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$$

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

- vzorek rozpustný v přebytku HCl, methylooranž, retitrace NaOH (červená → cibulově oranžová)
- výpočet: %CO₂, molární hmotnost uhličitanu
→ lze určit, o který uhličitán (Ca, Ba, Sr, Mg, Pb) se jedná

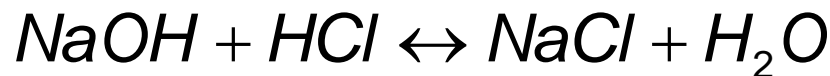
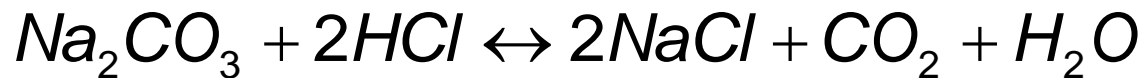
$$M(MCO_3) = \frac{M(CO_2) \cdot \text{navážka}}{\%CO_2}$$

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:



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 $BaCO_3$

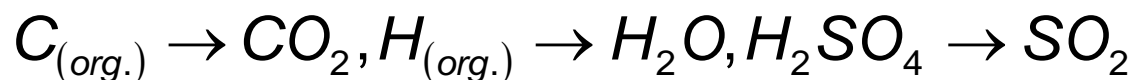
$$\%NaOH = \frac{V_{HCl(fft)} \cdot c_{HCl} \cdot 10^{-3} \cdot (f_{zř}) \cdot M_{(NaCl)}}{\text{navážka}} \cdot 100$$

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

Stanovení slabých zásad

□ stanovení dusíku v org. látkách dle KJELDAHLA

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



přídavek $K_2SO_4 \Rightarrow$ zvýšení bodu varu

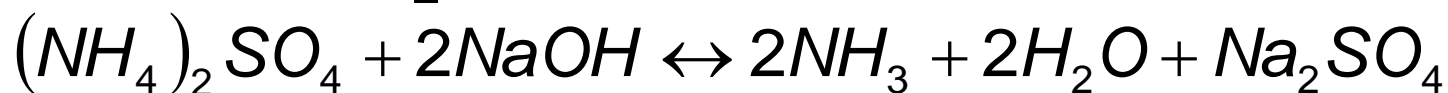
katalyzátor: $CuSO_4, HgO, Se, SeO_2$

aminy, aminokyseliny, bílkoviny cca 30 min

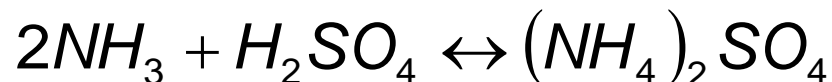
nitro-, nitroso-, diazosl. – nejdříve redukce na aminosloučeniny

Stanovení slabých zásad

2) uvolnění NH₃ destilací s NaOH (s vodní parou)



do předlohy s nadbytkem stand. kyseliny



(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**

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

před bodem ekvivalence

c_x , c_M – původní c před titrací

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

v bodě ekvivalence

$$3) [M] = \frac{(V_M \cdot c_M - V_x \cdot c_x)}{V_x + V_M}$$

za bodem ekvivalence

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

Srážecí titrace

□ bez uvážení podílu

$$1) [X]_c = [X] + x, x = [M]_o = [X]_o, K_s = [M]_o \cdot [X]_c = x\{[X] + x\} \Rightarrow$$
$$x^2 + [X] \cdot x - K_s = 0 \Rightarrow x = -\frac{[X]}{2} \pm \sqrt{[X]^2 / 4 + K_s} \Rightarrow$$

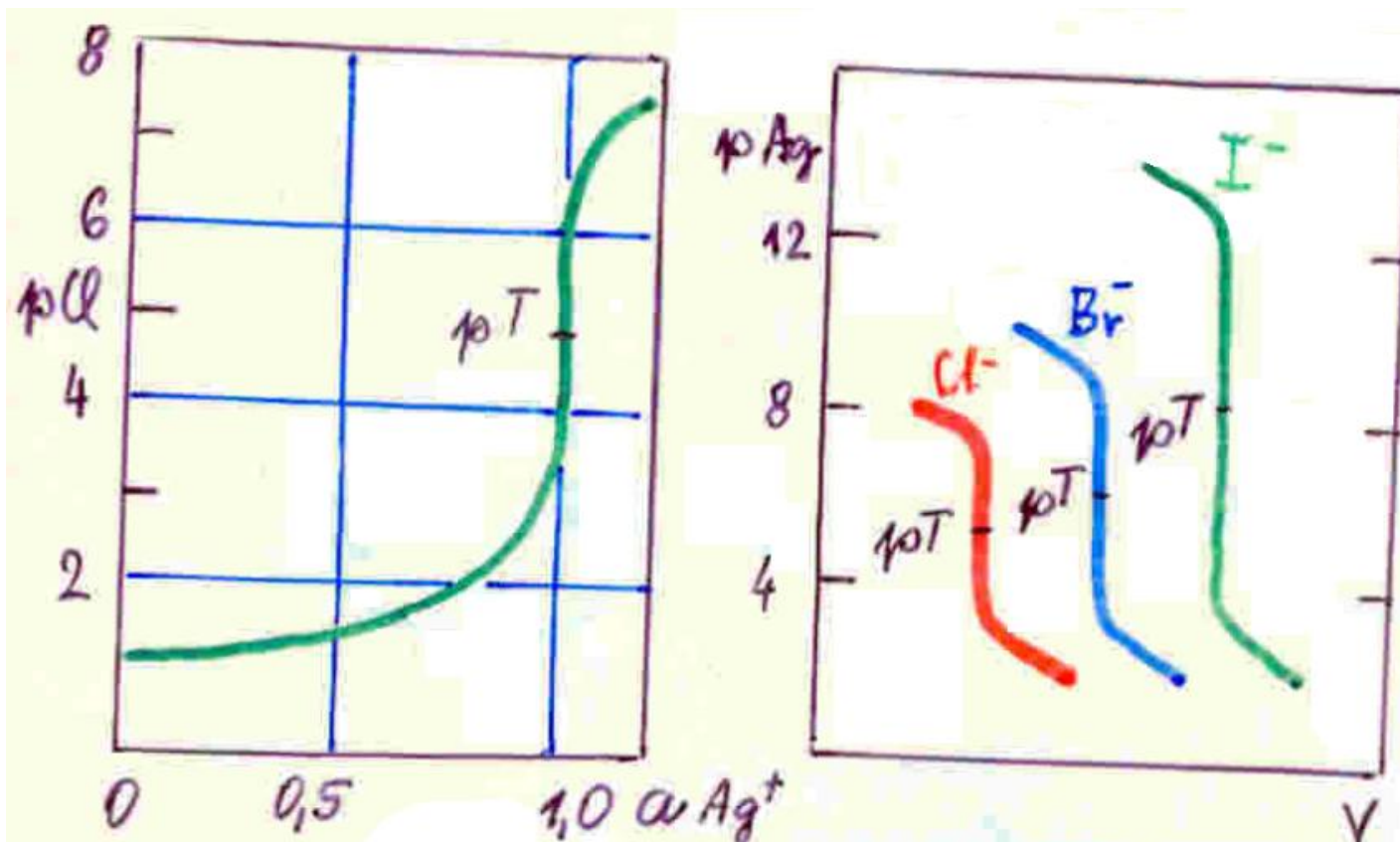
$$[X]_c = +\frac{[X]}{2} + \sqrt{\frac{[X]^2}{4} + K_s} \quad \text{zanedbání} \rightarrow [X]_c = [X]$$

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

$$3) [M]_c = [M] + x, x = [M]_o = [X]_o, [M]_c = [M] + x, K_s = [M]_c \cdot [X]_o =$$
$$= \{[M] + x\} \cdot x \Rightarrow x^2 + [M]x - K_s = 0$$

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

Srážecí titrace



koncentrační skok:

- 1) konc. roztoků
 - 2) součin rozp.
- ➔ přesnost

Srážecí titrace

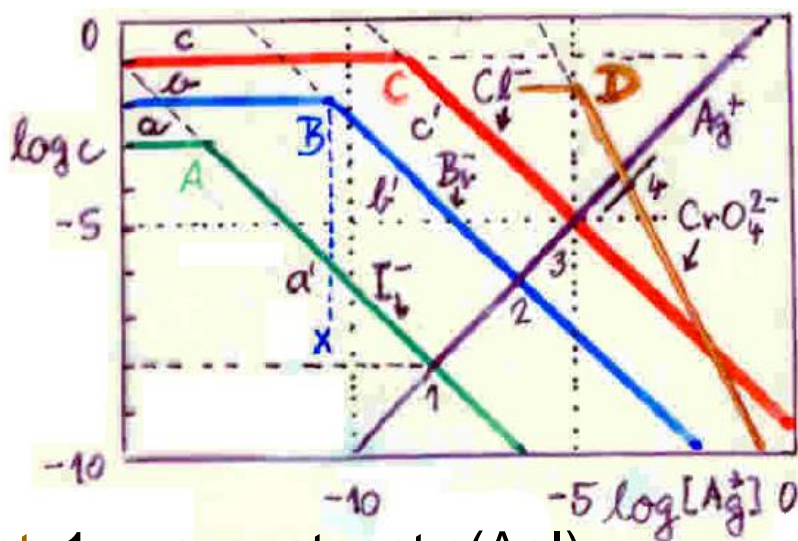
LOGARITMICKÉ DIAGRAMY



$$K_s = [M]^m \cdot [X]^n$$

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

přímka směrnice



0,001M I⁻, 0,01M Br⁻,
0,1M Cl⁻, CrO₄²⁻

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. Ag₂CrO₄

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

Srážecí titrace

■ INDIKÁTORY PRO SRÁŽECÍ TITRACE

- 1) MOHROVA METODA princip: $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \gg K_s(x)$
 - nejdříve vzniká AgX, v bodě ekv. $[\text{Ag}^+]$ dosáhne při vhodné koncentraci CrO_4^{2-} hodnoty tak, aby bylo dosaženo $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
 - příklad: stanovení AgCl

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

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

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

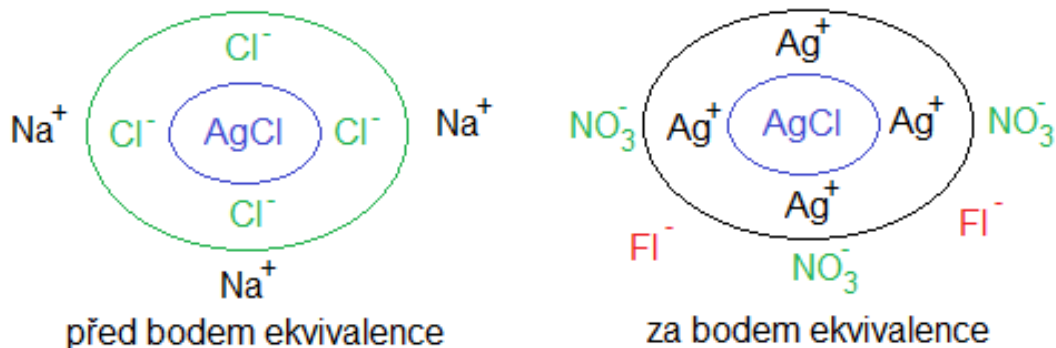
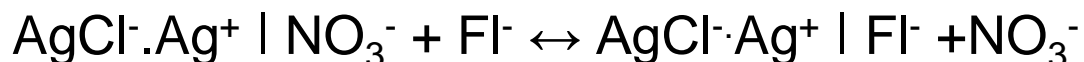
prakticky však $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ – nevadí pak žl. zbarvení

Ag⁺, Cl⁻, Br⁻

pH 6-10 x HCrO₄⁻ Ag₂O

Srážecí titrace

- 2) FAJANSOVA METODA adsorpční indikátory
 - org. barviva – jejich kationty nebo anionty se selektivně adsorbují na \oplus nebo \ominus nabitém povrchu koloidních částic AgX (AgCl·Ag⁺)·Fl⁻



- 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 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}$
 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$
 - titrace iontů Ag^+ odměrným roztokem SCN^-
 - sraženina AgSCN a v ekvivalenci červený rozpust. komplex $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
 - 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 $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ \mid \text{NO}_3^-$
 - v izoelektrickém bodě (blízko b.ekv.) – sraženina koaguluje – nad ní čirý roztok
 - přidáním kapky roztoku NaCl $\left\{ \begin{array}{l} \underline{\text{zákal}} \rightarrow \text{pokračovat} \\ \underline{\text{čirý}} \rightarrow \text{ztitrovat} \end{array} \right.$

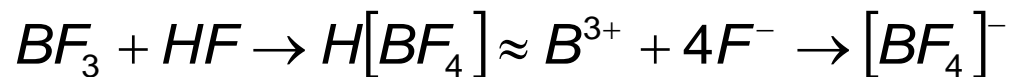
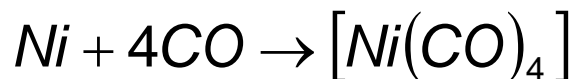
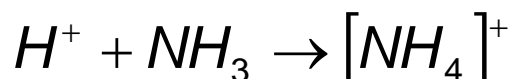
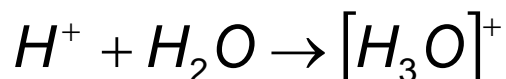
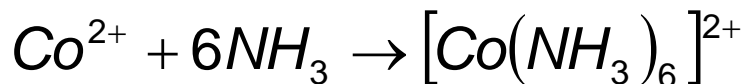
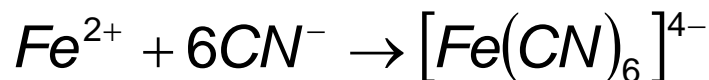
Srážecí titrace

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

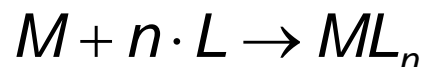
(%)0,1M- $AgNO_3$	pCl	(%)0,1M- $AgNO_3$	pCl
0,0	1,00	100,00	4,78
90,0	2,28	100,10	5,30
99,0	3,30	101,00	6,26
99,9	4,36	110,00	7,32

Komplexometrické (Chelatometrické) titrace

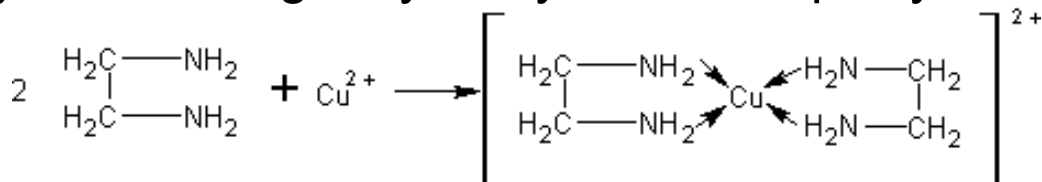
- centrální ion – ligand koordináční vazba



Komplexometrické (Chelatometrické) titrace

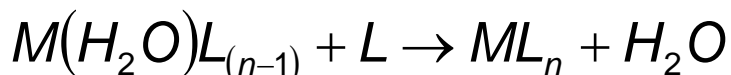
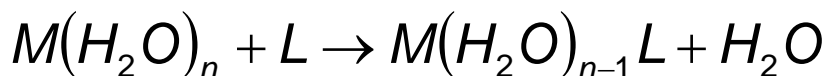


- koordinační číslo: 1-12, obvykle 6, 4, 2
- polydonorové ligandy → cyklické komplexy **CHELÁTY**



$\chi \eta \lambda \acute{\eta}$ = **CHELÉ** = **KLEPETO**

- stupňovitá tvorba komplexů**



- 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. konfigur., elektrony ligandů nevstupují do el. hladin kationtů → **převažují elstat. interakce**

B) termodynamicky málo stabilní – rovnováha směrem k disociaci

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

(difosforečnany, polyfosforečnany, aminopolykarb. kys.)

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

c) stabilita halogenokomplexů s ionty kovů této skupiny **KLESÁ**
 $\text{F}^- \rangle \text{Cl}^- \rangle \text{Br}^- \rangle \text{I}^-$ (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 deformovatelnost 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

Závěr: stabilita komplexů roste

s rostoucí

s klesající

elektronegativitou

kationtu

ligandu

(vyrovnání elektronegativit)

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**

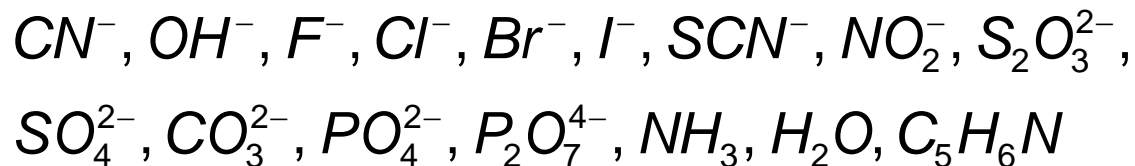
A) minimální atomové objemy

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+} : $\text{CN}^- \succ \text{OH}^-$
 $\text{NH}_3 \succ \text{H}_2\text{O}$
- stabilita komplexů: $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$ (elektronegativita)
- ❑ je-li donorem O, N, S, stoupá stabilita komplexu téhož ligandu s různými kationty:
 $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$


Ligandy



... organické látky s volným elektronovým párem na **S, N, O**

- analyticky zajímavé komplexy
 - vlastnosti:
 - **TERMODYNAMICKY STABILNÍ**
 - **KINETICKY LABILNÍ** rychle reagují
- $\text{CN}^- \gg \dots$ 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

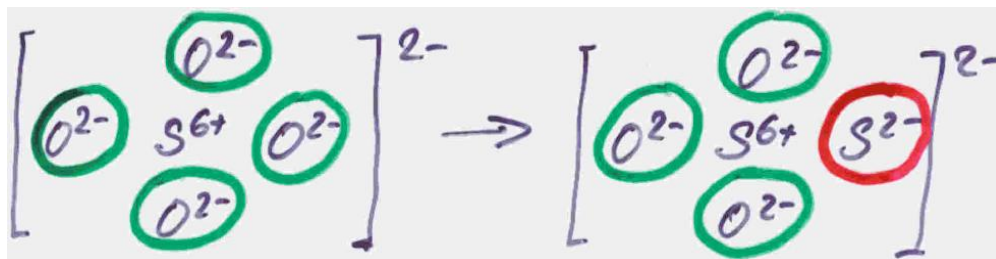


- 1) kationty:**
- akvakomplexy $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$
 - amminkomplexy $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
 - smíšené komplexy $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$
 - nitrosokomplexy $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ důkaz dusitanů
 - thiokyanátové komplexy $[Fe^{III}(SCN)]^{2+}$

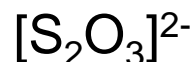
Komplexní sloučeniny – analytický význam

- 2) anionty: halogenokomplexy $[AlF_6]^{3+}$
 $Hg^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}, Sn^{II,IV}, Sb^{III,V}, Zn^{II}, Co^{II}$
(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 $[AsS_3]^{3-}$
 $(As^{II,V}, Sb^{III,V}, Sn^{IV}, Hg^{II})$
polykyseliny: anionty kyslíkatých kyselin =
komplexní sloučeniny

Komplexní sloučeniny – analytický význam

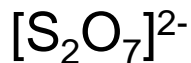
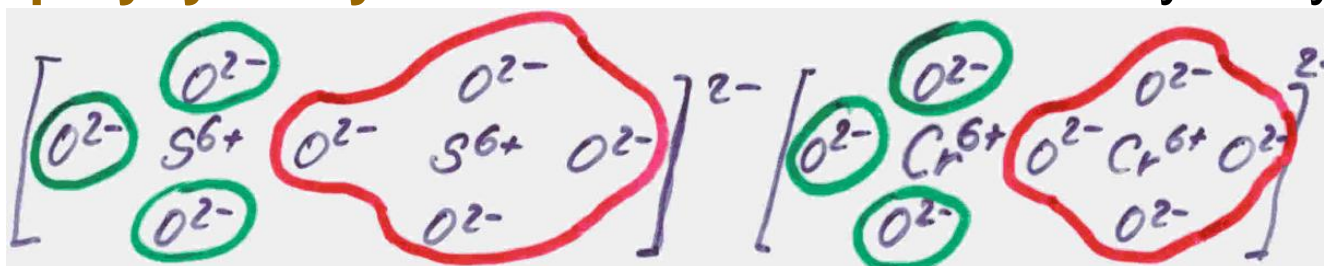


tetraoxosíran

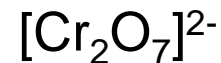


monothiotrioxosíran thiosíran

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



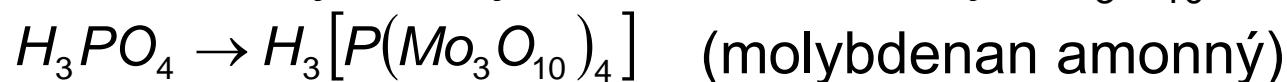
sulfatotrioxosíran



chromatotrioxochroman

Komplexní sloučeniny – analytický význam

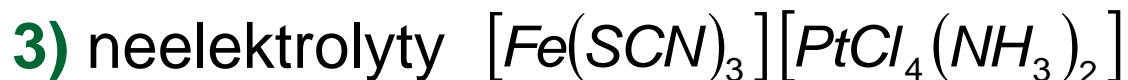
- **heteropolykyseliny**: od kys. fosforečné, arseničné, křemičité nahrazení kyslíkových aniontů anionty $Mo_3O_{10}^{2-}$



kyseliny tetrakis-trimolybdata fosforečná



žlutá krystalická sraženina



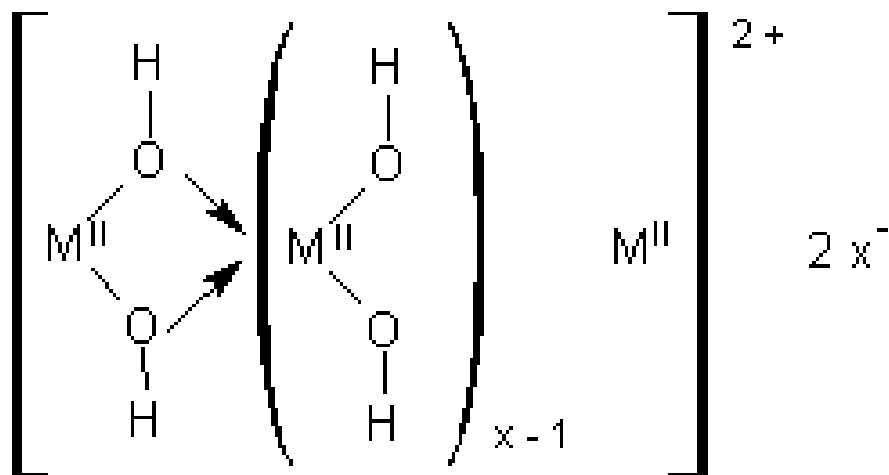
Cheláty

- 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 $M^{II} X_2 \cdot x[M^{II}(OH)_2]$



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

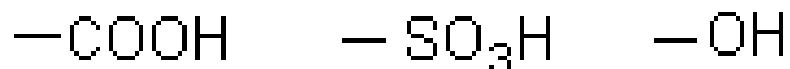
Cheláty

■ organické ligandy

- org. molekula se dvěma reaktivními skupinami (vhodně umístěné)

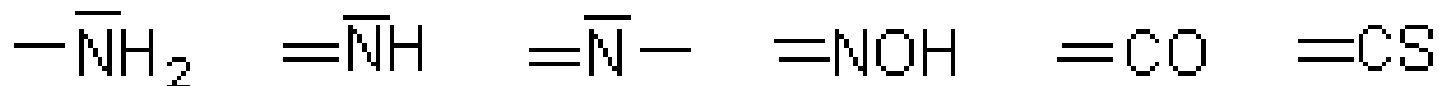
□ aciskupiny

- kyselé (nahraditelné H⁺)



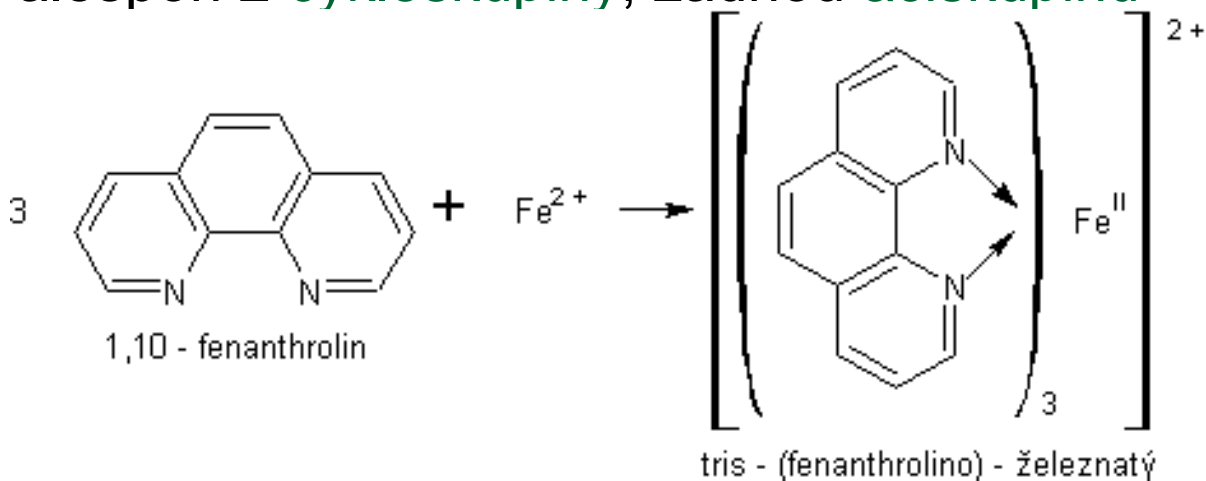
□ cykloskupiny

- zásadité (volný elektronový pár)



Cheláty

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



stabilní -3 pětičlenné chelátové kruhy a přechodný kov

červená barva

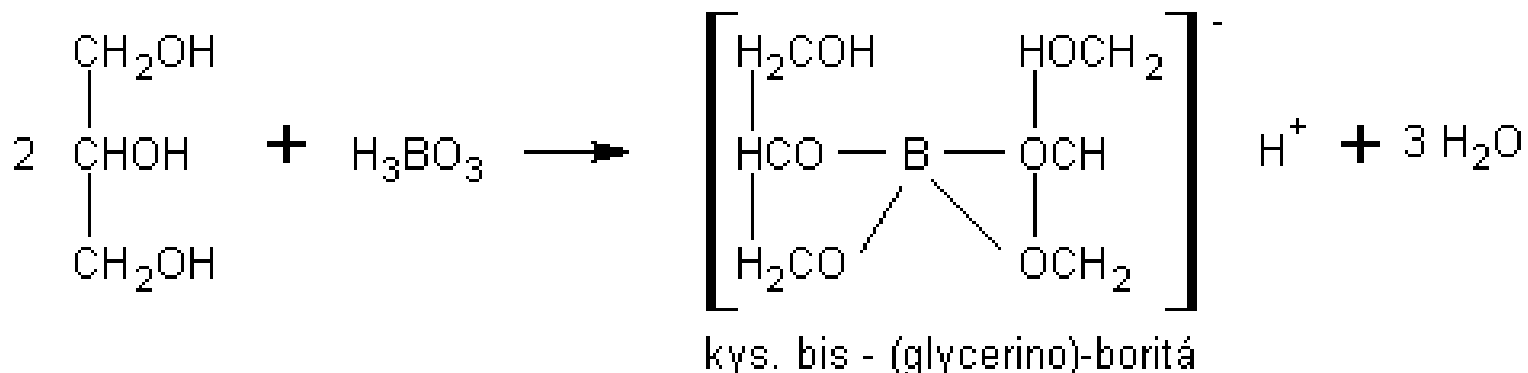
redoxní indikátor

tris-(fenanthrolino) $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow$ tris-(fenanthrolino) Fe^{3+}

červený \leftrightarrow modrý

Cheláty

- větší počet aciskupin než \approx + náboji centr. iontu \rightarrow cyklický komplexní anion
 - glycerin + kyselina boritá



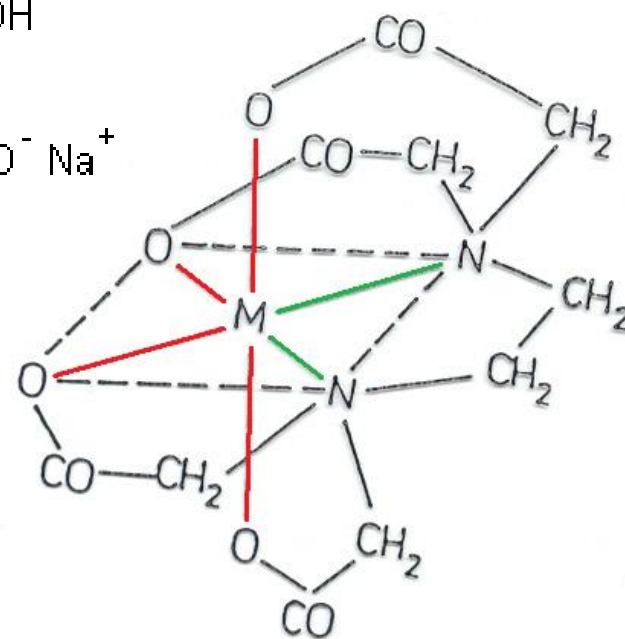
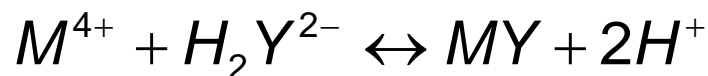
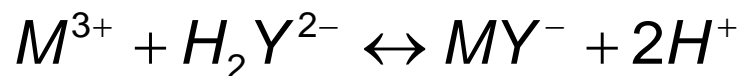
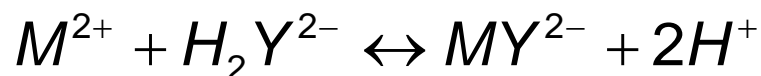
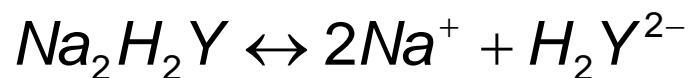
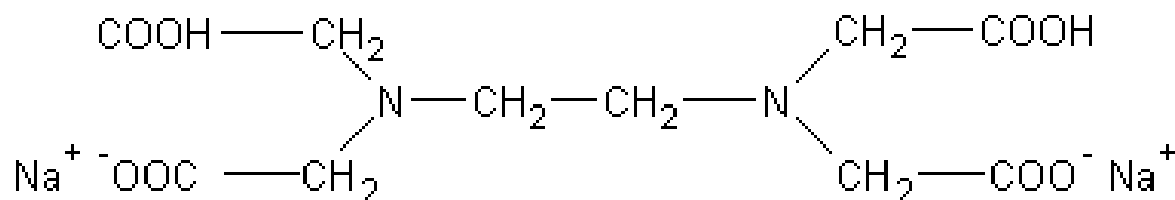
- H^+ je v objemném chelátu méně poután než kationtem B^{3+} v kys. borité \rightarrow lepší disociace \rightarrow silnější kyselina \rightarrow výraznější změna pH při titraci

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 $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ – lépe rozp.

Aminopolykarboxylové kyseliny

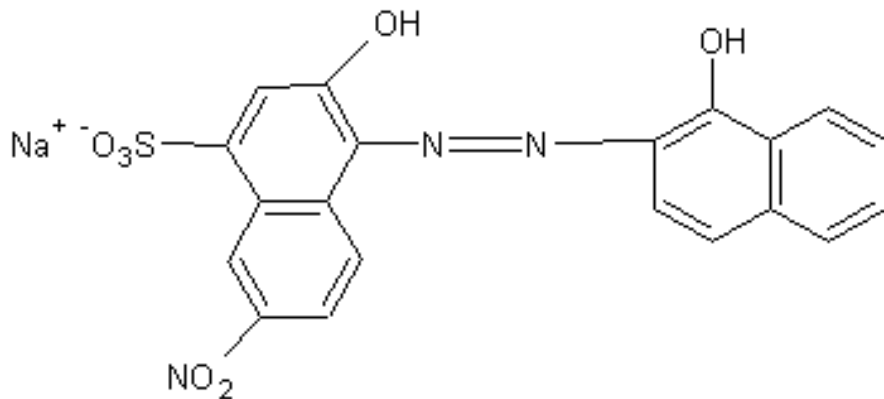
■ CHELATON 3, KOMPLEXON III



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**

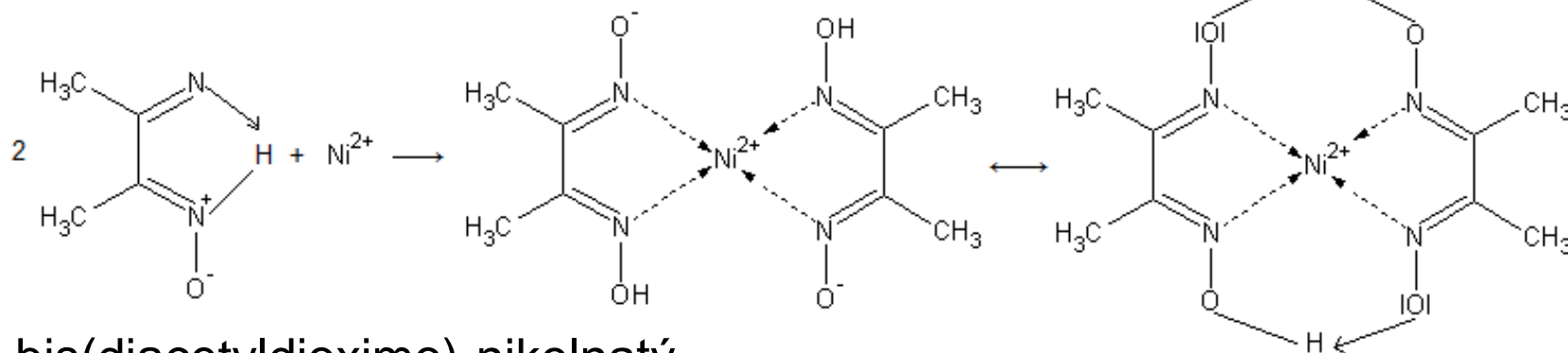


titrace Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ,
 Pb^{2+} , Mn^{2+}

- 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**



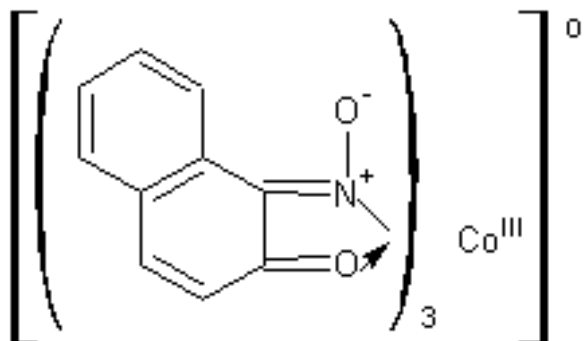
bis(diacetyldioximo)-nikelnatý

chelát – růžová sraženina

žlutá sraženina s Pd^{II}

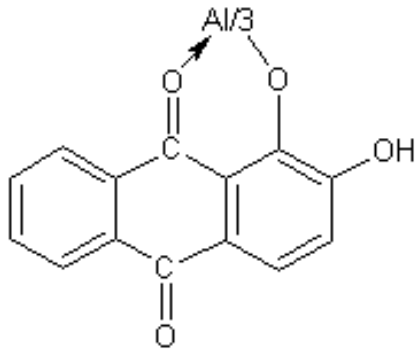
Neutrální cheláty

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



ILINSKÉHO ČINIDLO

- tris-(alizarino)-hlinitý chelát

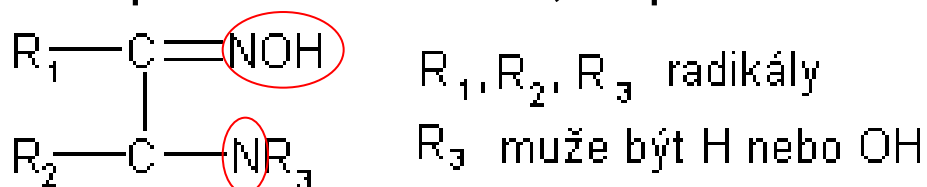


vybarvování hydroxidů
(laků)

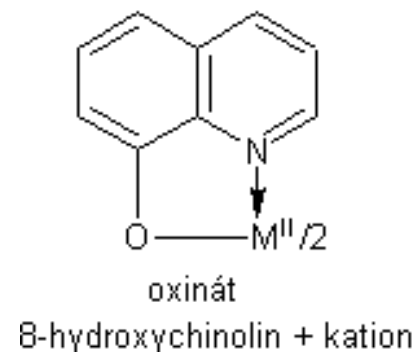
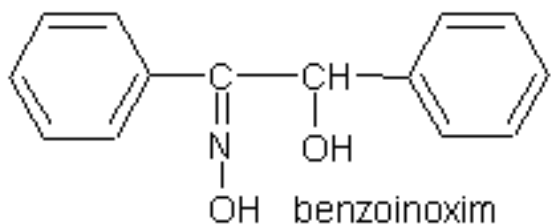
„červený lak“ Al^{III} , Mg^{II}

Funkčně analytické skupiny

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



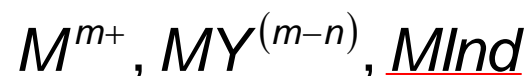
- poskytuje s Ni^{2+} vždy červené/oranžové cheláty málo rozpustné ve vodě
- stanovení Cu – benzoinoxim (kupron)



- gravimetrie nebo bromatometrická titrace

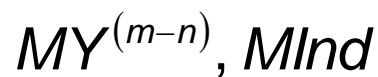
Metalochromní indikátory

v roztoku přítomno

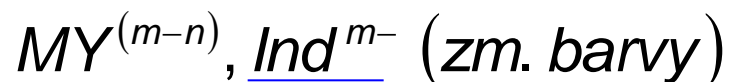


H_2Y^{2-} v průběhu titrace

□ těsně před b. ekvivalence



□ v bodě ekvivalence



- eriochromčerň T
- xylenolová oranž
- fluorexon
- murexid

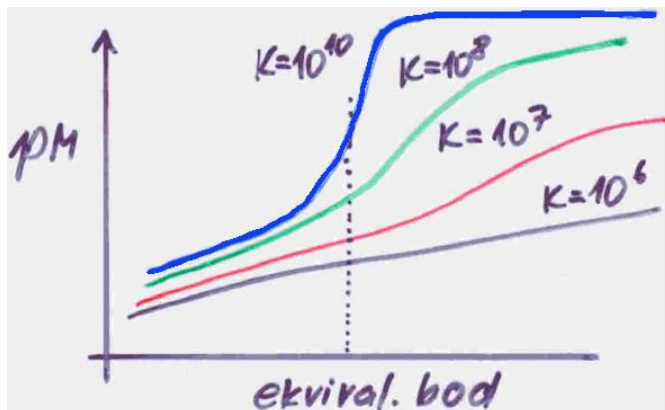
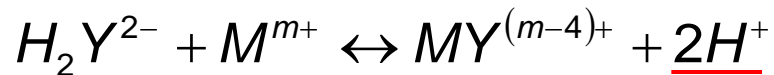
Metalochromní indikátory

- **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
- $pK_1 = 1,99$ $pK_2 = 2,67$ $pK_3 = 6,16$ $pK_4 = 10,26$
- s kationty tvoří málo disociované, stabilní, rozpustné komplexy $MY^{(m-4)+}$
- podmíněné konstanty stability, závislost na pH

TITRAČNÍ KŘIVKY



závislost na konst. stability $pM = f(V)$

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

koefficienty vedlejších reakcí

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

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

Chelatometrické titrace

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

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

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

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

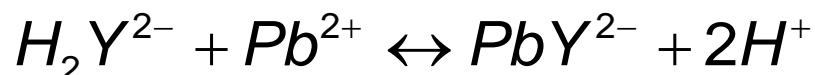
$$\underline{pM_{ekv} = \frac{1}{2}(pC_M - pK_{ML})}$$

- průběh titrace:
 - vizuálně (metalochromní indikátor)
 - potenciometricky (elektrody)

Chelatometrické titrace

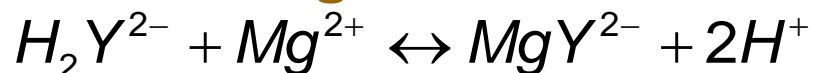
■ standardizace odměrného roztoku 0,05M chelatonu 3

- $PbCl_2$, urotropin (tlumič), xylenolová oranž
fialově červená → citrónově žlutá



- 1cm^3 0,05M chelatonu 3 \approx 0,05 mmol H_2Y^{2-} \approx 0,05 mmol
Pb \approx 13,91 mg Pb

■ stanovení Mg^{2+}



- 1cm^3 0,05M chelatonu 3 \approx 0,05 mmol H_2Y^{2-} \approx 1,21 mg Mg^{2+}
- vzorek (Mg^{2+}) + tlumič NH_4Cl/NH_4OH + eriochromčern 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

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

1. titrace Ca: fluorexon, 2M KOH

2. titrace Ca + Mg: eriochromčerň, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$

obsah Mg se počítá z rozdílu spotřeb