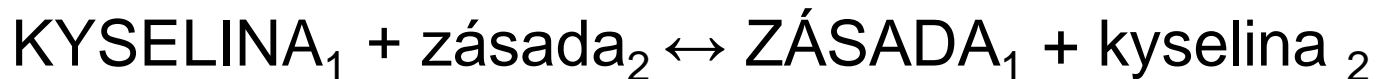


Acidobazické rovnováhy

při acidobazických rovnováhách (proteolytických) - přenos vodíkového kationtu mezi ionty (molekulami) zúčastněnými v rovnováze

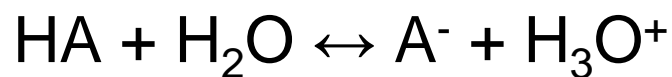
kyselina –donor protonů

zásada – akceptor protonů

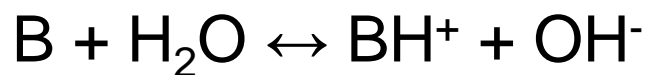


voda amfiprotní rozpouštědlo (zásada i kyselina) –

disociace (asociace)



$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$



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

čím větší hodnota konstanty – tím silnější kyselina (zásada)

Kyseliny a zásady

silné kyseliny – HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄

silné zásady – NaOH, KOH

prakticky úplně disociované → koncentrace H₃O⁺ (OH⁻)
je prakticky rovna c_K (c_Z)

slabé kyseliny – CH₃COOH, HCOOH, H₂CO₃...)

slabé zásady – NH₃, organické aminy..)

→ malá disociace

v málo zředěných roztocích → výskyt jako molekuly

silné elektrolyty (soli) vs. slabé elektrolyty

Autoprotolýza vody



ve všech vodných roztocích :

(termodynamický) iontový součin vody

$$K_w(25^\circ\text{C}) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{OH}^-} = 1,0 \times 10^{-14}$$

(koncentrační) zdánlivý iontový součin vody

$$K'_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (-\log [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \quad (-\log [\text{OH}^-])$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

Výpočet pH silných jednosytných kyselin (zásad)

- uvažujeme úplnou disociaci příslušné kyseliny (zásady) v roztoku
- při vyšší koncentraci kyseliny - $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_K$
- při vyšší koncentraci zásady - $[\text{OH}^-] = c_Z$
- při vyšších koncentracích kyseliny (zásady) $> \sim 10^{-3} \text{ M} \rightarrow$ nutno uvažovat i iontovou sílu roztoku
- při nižších koncentracích kyseliny (zásady) $< \sim 10^{-6} \text{ M} \rightarrow$ nutno zahrnout i autoprotolýzu vody

Disociace slabých kyselin a zásad

$HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$ z bilančních podmínek získáme:
tzv. všeobecnou Brönstedovu rovnici pro slabou kyselinu:

$$[H_3O^+] = K'_a \cdot \frac{c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]}{[H_3O^+] - [OH^-]}$$

po zjednodušení (zanedbání disociace a autoprotolýzy)

$$[H_3O^+] = K'_a \cdot \frac{c_{HA}}{[H_3O^+]}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK'_a - \log c_{HA})$$

$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ z bilančních podmínek získáme:
tzv. všeobecnou Brönstedovu rovnici pro slabou zásadu:

$$[OH^-] = K'_b \cdot \frac{c_B - [OH^-] + [H_3O^+]}{[OH^-] - [H_3O^+]}$$

po zanedbání

$$[OH^-] = K'_b \cdot \frac{c_B}{[OH^-]}$$

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot pK'_b - \frac{1}{2} \log c_B$$

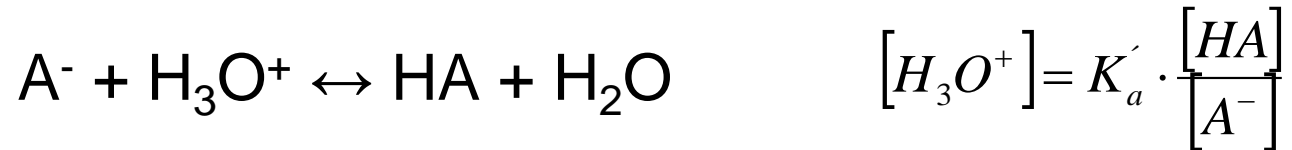
$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot pK'_b + \frac{1}{2} \log c_B$$

Disociační konstanty slabých kyselin a zásad

| Kyselina | Vzorec | K_a | pK_a |
|------------|--------------|--|-------------|
| boritá | H_3BO_3 | $5,83 \cdot 10^{-10}$ | 9,23 |
| kyanovodík | HCN | $2,10 \cdot 10^{-9}$ | 8,70 |
| mravenčí | HCOOH | $1,77 \cdot 10^{-4}$ | 3,75 |
| octová | CH_3COOH | $1,75 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |
| uhličitá | H_2CO_3 | $4,45 \cdot 10^{-7}$ ($4,70 \cdot 10^{-11}$) | 6,35 (10,3) |
| Zásada | Vzorec | K_b | pK_b |
| amoniak | NH_3 | $1,76 \cdot 10^{-5}$ | 4,75 |
| anilin | $C_6H_5NH_2$ | $3,90 \cdot 10^{-10}$ | 9,40 |
| pyridin | C_5H_5N | $1,70 \cdot 10^{-9}$ | 8,80 |

pH solí (hydrolyza)

- sůl silné kyseliny a silné zásady (NaCl) – pH = 7
- sůl slabé jednosytné kyseliny a silné zásady (CH₃COONa)
rozpouštění NaA → Na⁺ + A⁻ hydrolyza (K_h) A⁻ + H₂O ↔ HA + OH⁻



$$[H_3O^+] = K'_a \cdot \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{c_s - [OH^-] + [H_3O^+]}$$

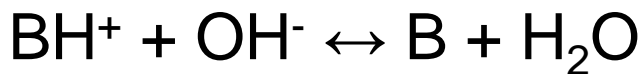
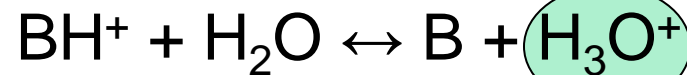
$$[H_3O^+] = K'_a \cdot \frac{[OH^-]}{c_s}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_a K'_w}{c_s}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK'_a + \frac{1}{2} \log c_s$$

pH solí (hydrolýza)

- sůl slabé zásady a silné kyseliny (NH_4Cl)



$$[\text{OH}^-] = K'_b \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = K'_b \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{c_s - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = K'_b \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_s}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K'_w c_s}{K'_b}}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot \text{p}K'_b - \frac{1}{2} \log c_s$$

- sůl slabé zásady a slabé kyseliny ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

hydrolýze podléhá jak kation, tak anion výsledné pH závisí na hodnotách disociačních konstant příslušné kyseliny a zásady

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K'_{a,1} - \frac{1}{2} \text{p}K'_{b,2}$$

$$K_a > K_b \rightarrow \text{pH} < 7 \quad K_a < K_b \rightarrow \text{pH} > 7$$

pH pufru slabé kyseliny a její soli

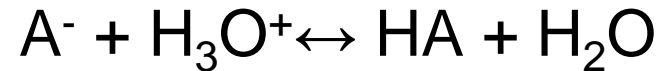
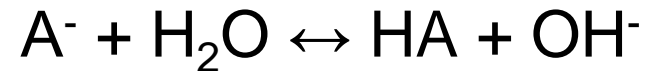
- např. octová kyselina a její sodná sůl

částečná disociace kyseliny

úplná disociace soli

hydrolýza aniontu

$$[H_3O^+] = K'_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$



bilanční podmínky:

$$[HA] = c_K - [A^-] = c_K - [H_3O^+] + [OH^-]$$

$$[A^-] = c_S + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = K'_a \cdot \frac{c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]}{c_S + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

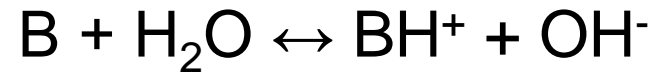
$$[H_3O^+] = K'_a \cdot \frac{c_{HA}}{c_S}$$

$$pH = pK'_a - \log \frac{c_{HA}}{c_S}$$

pH pufru slabé zásady a její soli

- např. amoniak a chlorid amonný

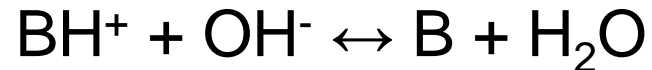
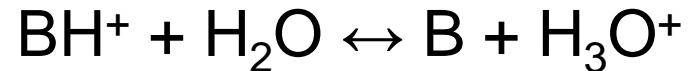
částečná protonizace zásady



úplná disociace soli



hydrolýza kationtu



$$[OH^-] = K'_b \cdot \frac{[B]}{[BH^+]}$$

bilanční podmínky:

$$[B] = c_B - [BH^+] = c_B - [OH^-] + [H_3O^+]$$

$$[BH^+] = c_S - [B] = c_S + [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$[OH^-] = K'_b \cdot \frac{c_B - [OH^-] + [H_3O^+]}{c_S + [OH^-] - [H_3O^+]}$$

$$[OH^-] = K'_b \cdot \frac{c_B}{c_S}$$

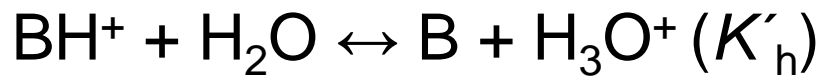
$$pH = 14 - pK'_b + \log \frac{c_B}{c_S}$$

Pufry

- Henderson-Hasselbalchovy rovnice



$$\text{pH} = \text{p}K'_a - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{S}}}$$



$$\text{pH} = 14 - \text{p}K'_b + \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{S}}}$$

pufrační kapacita

$$\beta = \frac{db}{d\text{pH}} = -\frac{da}{d\text{pH}}$$

b (a)- počet molů silné jednosytné zásady (kyseliny) přidány k 1 l pufry

nejvyšší pufrační kapacita – nejúčinnější bránění změny pH –
roztoky v nichž je koncentrace slabé kyseliny (zásady) a
příslušné soli stejná

Typ pufru: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

$$pH = pK'_a - \log \frac{c_{HA}}{c_S} \qquad pH = pK'_a + \log \frac{c_S + b}{c_K - b}$$

$$pH = pK'_a - \log \frac{c_{HA} - b}{c_S + b} \qquad b = \frac{c_K K_A - c_S 10^{-pH}}{K_A + 10^{-pH}}$$

$$\frac{db}{dpH} = \beta = 2,303 \frac{K_A 10^{-pH} (c_K + c_S)}{(K_A + 10^{-pH})^2}$$

Typ pufru: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

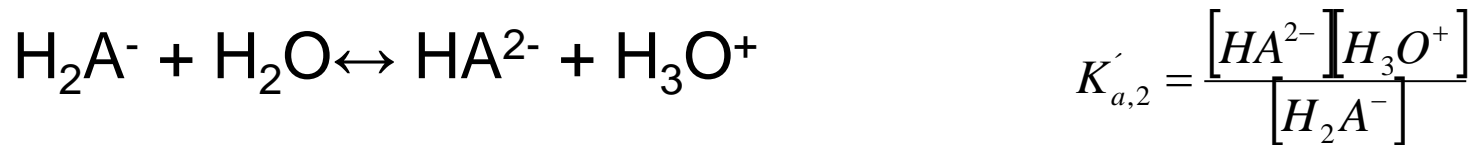
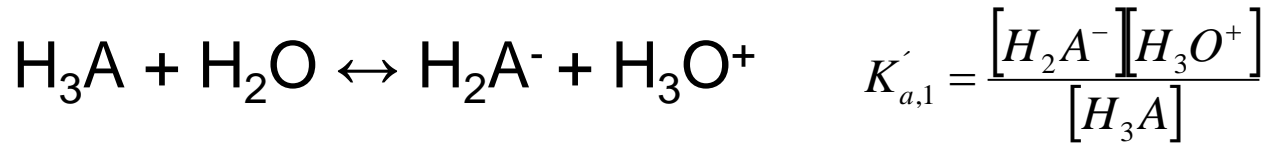
$$pH = 14 - pK'_b + \log \frac{c_b}{c_s}$$

$$pH = pK'_a + \log \frac{c_b + b}{c_s - b}$$

$$b = \frac{c_s K_A - c_b 10^{-pH}}{K_A + 10^{-pH}}$$

$$\frac{db}{dpH} = \beta = 2,303 \frac{K_A 10^{-pH} (c_B + c_S)}{(K_A + 10^{-pH})^2}$$

pH slabých vícesytných kyselin



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]_3$$

jednotlivé disociační konstanty se liší navzájem alespoň o 3 řády

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = K'_{a,1} \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = K'_{a,1} \frac{c_{\text{H}_3\text{A}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$$

jednotlivé disociační konstanty se liší o menší počet řádů

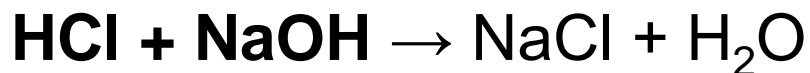
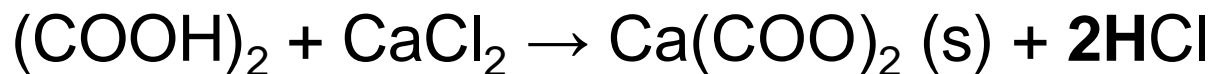
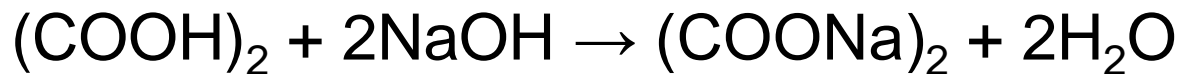
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + K'_{a,2}$$

Acidobazické titrace

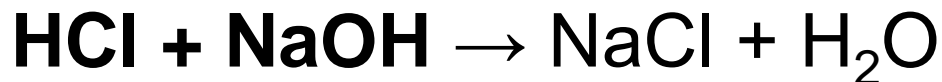
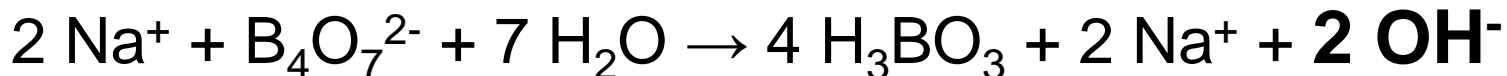
- Alkalimetrie - stanovují se kyseliny titrací odměrným roztokem louhu
- Acidimetrie - stanovují se zásady titrací odměrným roztokem silné kyseliny
- Odměrné roztoky:
 - alkalimetrie – NaOH, KOH ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)
 - acidimetrie – HCl, HClO_4 , H_2SO_4
- Použití:
 - alkalimetrie - anorganické a organické kyseliny, hydrogensoli, hydrolyzující soli slabých zásad a silných kyselin
 - acidimetrie – anorganické a organické zásady, hydrolyzující soli slabých kyselin a silných zásad

Acidobazické titrace - odměrné roztoky

- Standardní látky
- alkalimetrie kyselina šťavelová, $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, M_r 126,07
(hydrogenšťavelan draselný)



- acidimetrie tetraboritan sodný, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, M_r 381,43
(hydrogenuhlíčan draselný)



Indikátory

většinou slabé organické kyseliny a zásady u nichž se liší barva jejich disociované a nedisociované formy

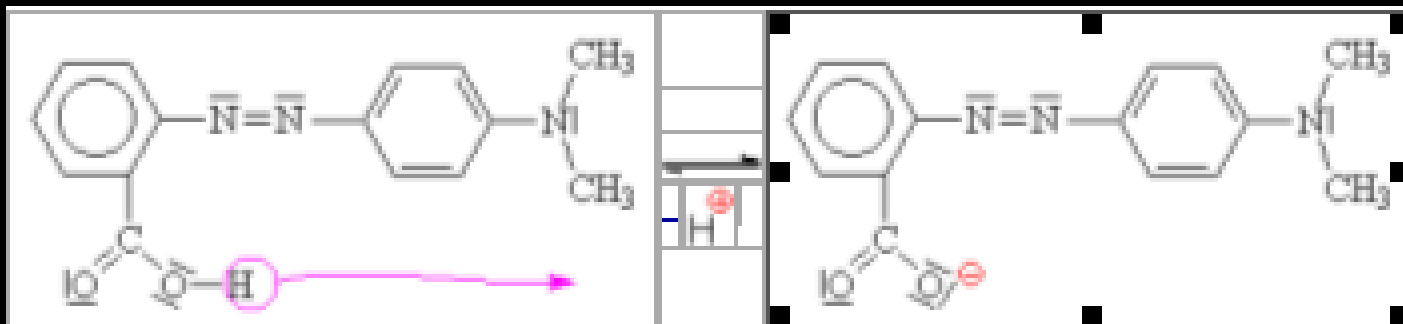
k barevnému přechodu $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

| Indikátor | $\text{p}K_a$ | Barevný přechod, pH | Změna zbarvení kyselá - zásaditá forma | |
|---------------------|---------------|---------------------|--|--|
| Thymolová modř | 1,65 | 1,2 – 2,8 | červená – žlutá | |
| Methyloranž | 3,40 | 3,1 – 4,4 | červená – žlutá | |
| Bromkresolová zeleň | 4,66 | 3,8 – 5,4 | žlutá – modrá | |
| Methylčerveň | 5,00 | 4,2 – 6,3 | červená – žlutá | |
| Bromthymolová modř | 7,10 | 6,0 – 7,6 | žlutá – modrá | |
| Fenolová červeň | 7,81 | 6,8 – 8,4 | žlutá – červená | |
| Fenolftalein | 9,40 | 8,3 – 10,0 | bezbarvá – fialová | |

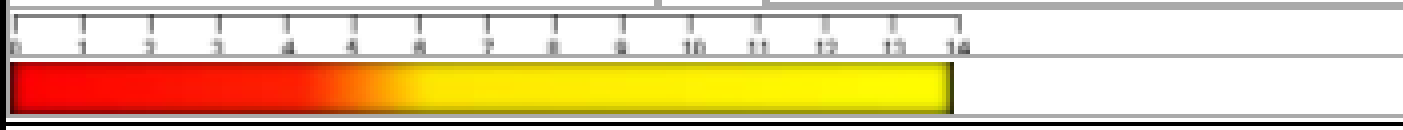
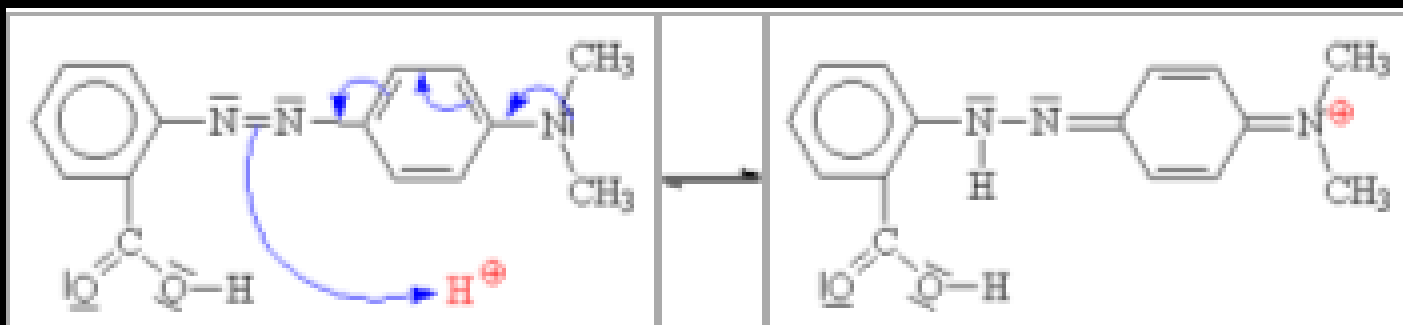
Methylčerveň 4'-(N,N-dimethylamino)azobenzen-2-karboxylová kyselina

Zásaditá forma (při **pH** větším než 4, to znamená ve **vodě** a v **zásadě** se chová indikátor jako **kyselina**)

barva žlutá

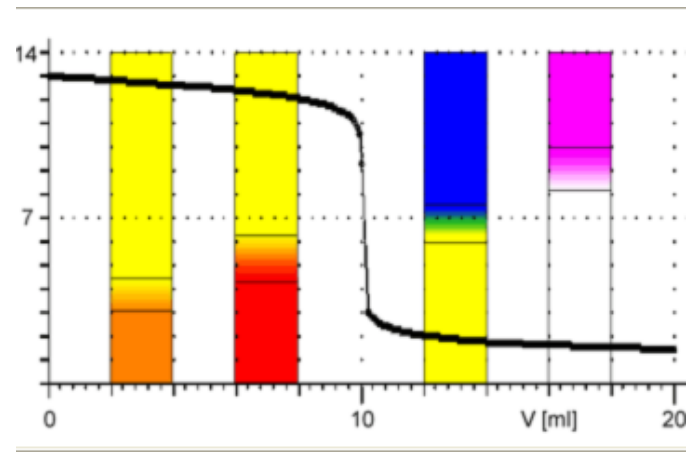
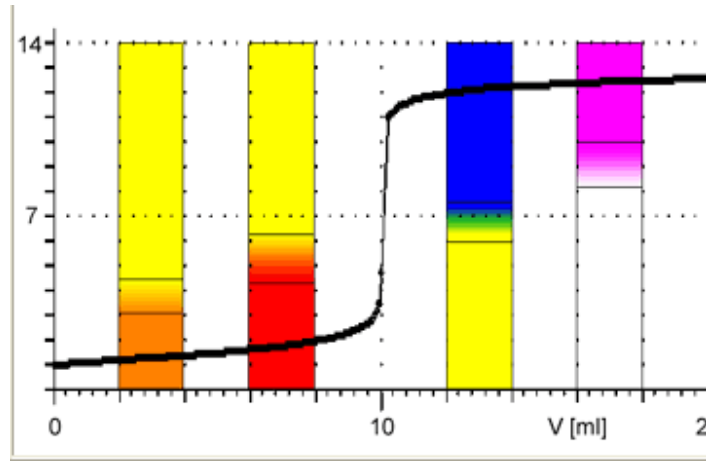


Kyselá forma (při **pH** menším než 5, to znamená v **kyselině** se chová indikátor jako **zásada**)
barva červená

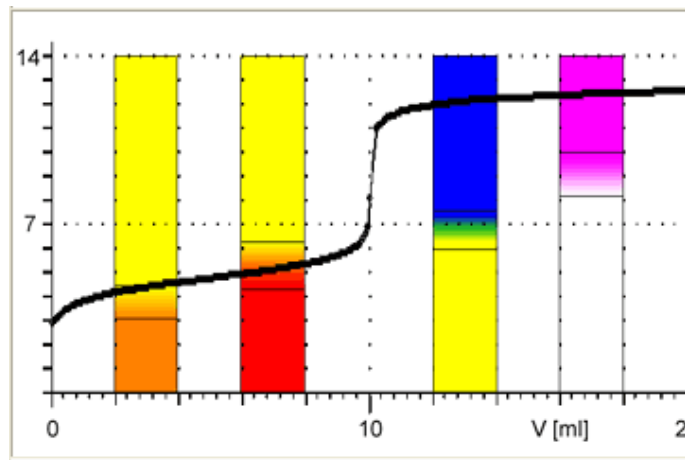


Výběr vhodného indikátoru

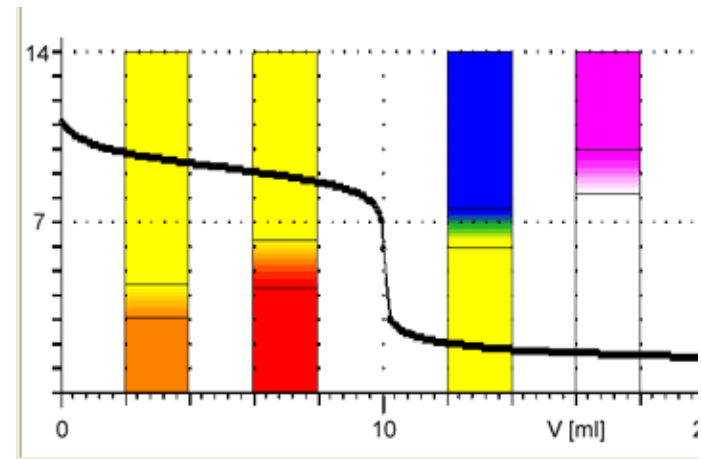
titrace silné kyseliny silnou zásadou – jakýkoli indikátor



titrace slabé kyseliny silnou zásadou
fenolftalein



titrace slabé zásady silnou kyselinou
methyloranž, methylčerveň



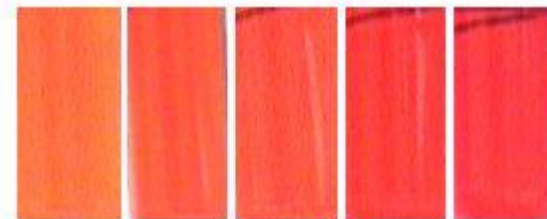
Indikátory

Č. 23

Stupnice barev fenolové
červeně při koncentraci
0.004% a pH (z leva):
6.99, 7.21, 7.42, 7.61, 7.93



Stupnice o stejném
pH při příliš vysoké
koncentraci fenolové
červeně 0.01%

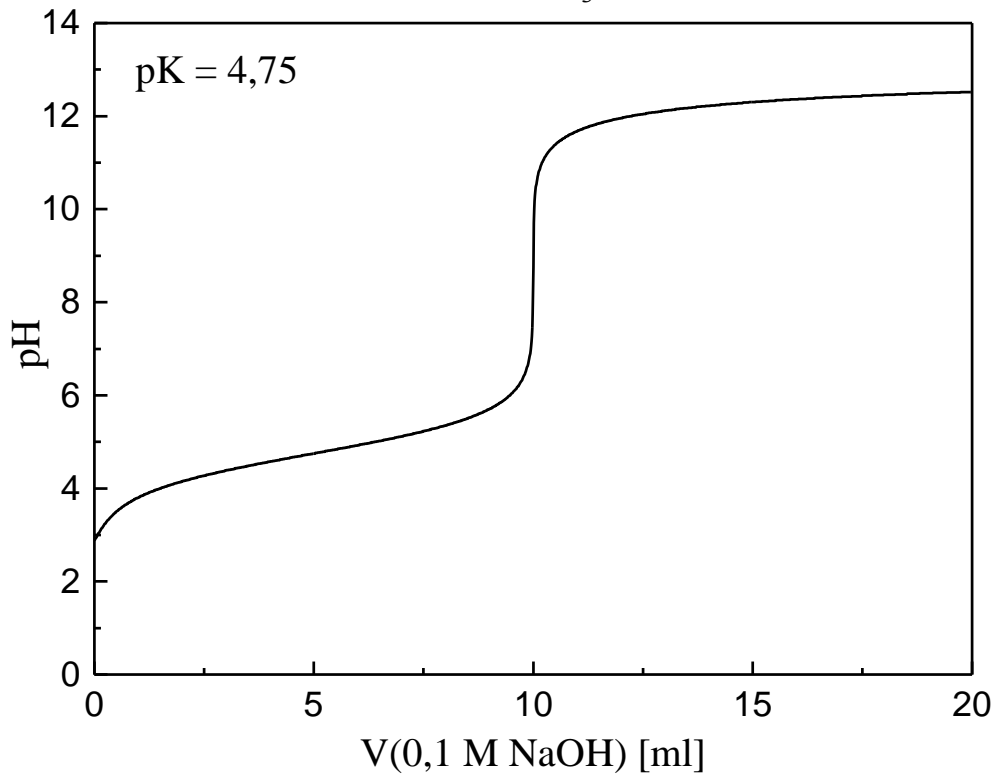


| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1. Kresolová červená (v kysel. obł.) | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 2. Malachitová zeleň | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green |
| 3. Krystalová violet' | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue |
| 4. Quinaldinová červená | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 5. Methyloranž | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 6. Thymolová modř (v kysel. obł.) | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 7. Meta-kresolový pupurev (v kysel. obł.) | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 9. Erythrosin | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 10. Dimethyloranž | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 11. Methyloranž | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 12. Bromfenolová modř | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 13. Kongočervená | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue | Blue |
| 14. Resazurin | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| 15. Methylčervená | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 16. Alizarinová červená S | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 17. Chlorfenolová červená | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 19. Bromkresolová zeleň | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 21. Bromkresolová modř | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 22. Brillantová žlutá | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 23. Fenolová červená | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 24. Kresolová červená (v z. obł.) | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 27. Meta-kresolový pupurev (v z. obł.) | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 28. Thymolová modř (v z. obł.) | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| 30. Fenolftalein | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless |
| 31. Thymolftalein | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless | Colorless |
| 32. Alizarinová žlutá R | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 33. Alizarinová žlutá GG | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| 34. Carbazolová žlutá | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow |
| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |

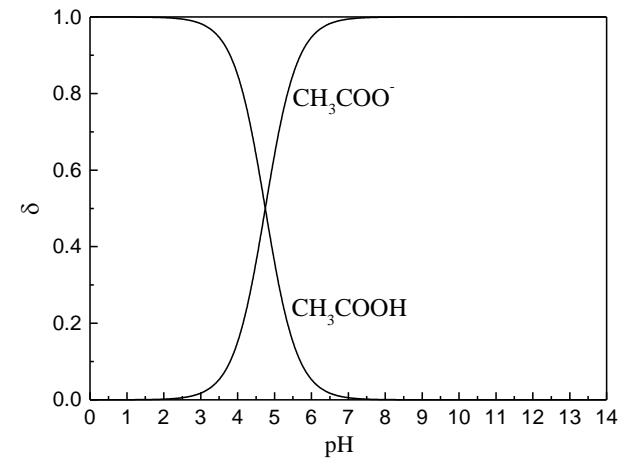
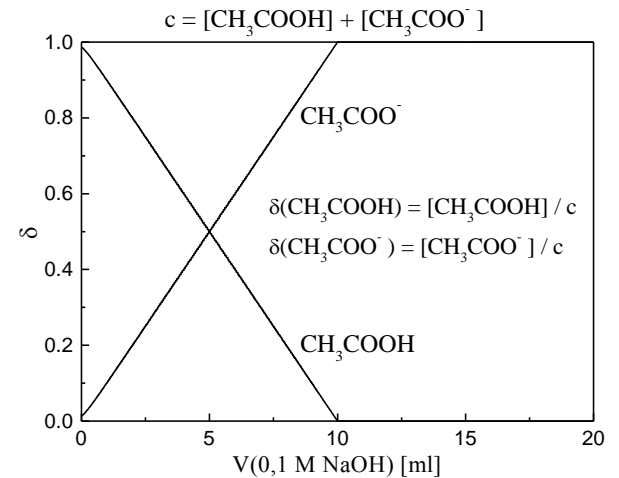
Acidobazické titrace

octová kyselina

TITRACE 10 ml 0,10 M CH₃COOH 0,10 M NaOH



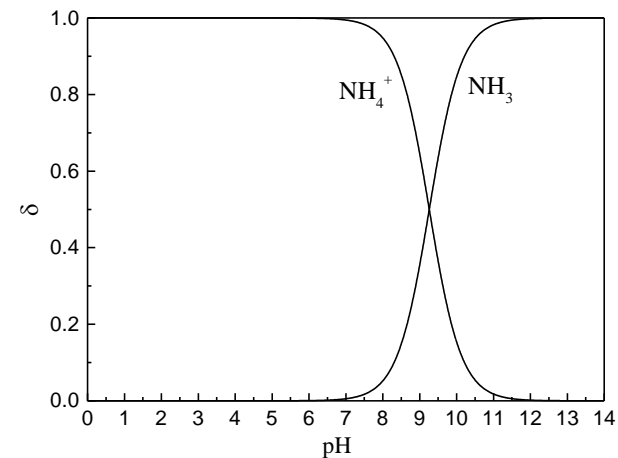
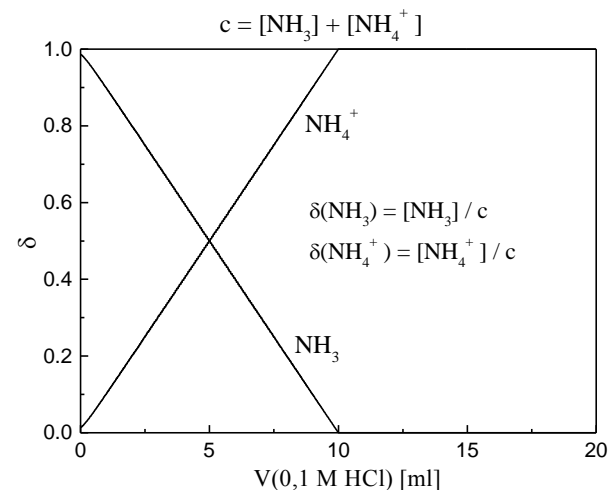
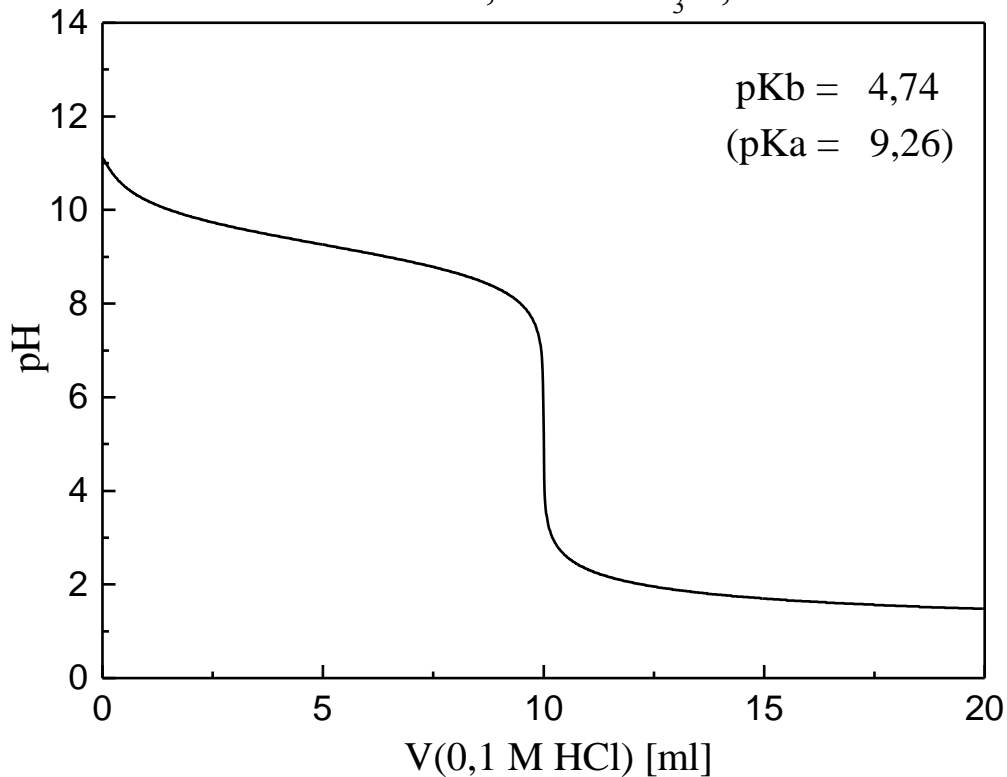
$$pH = \frac{1}{2} (pK'_a - \log c_{HA}) \quad pH = pK'_a - \log \frac{c_{HA}}{c_s}$$



$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK'_a + \frac{1}{2} \log c_s$$

amoniak

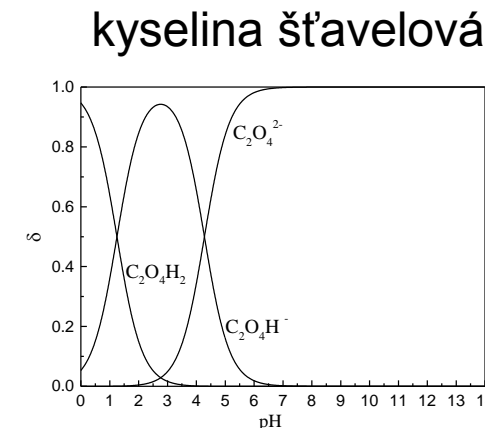
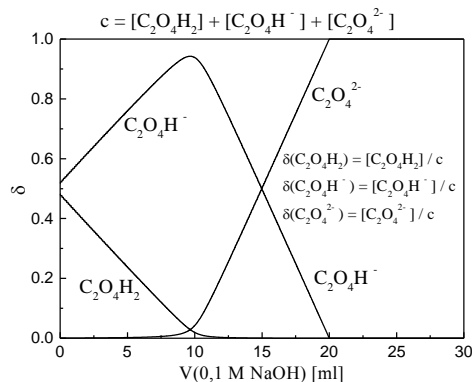
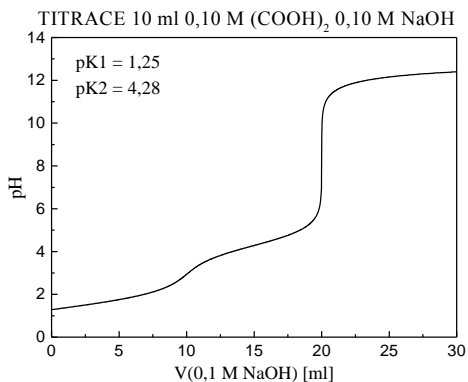
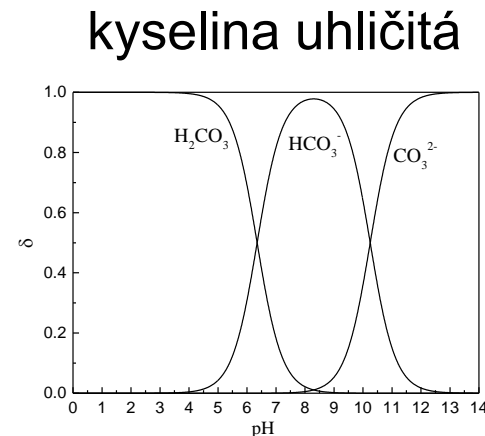
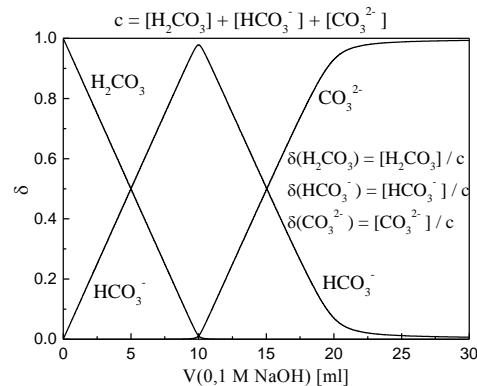
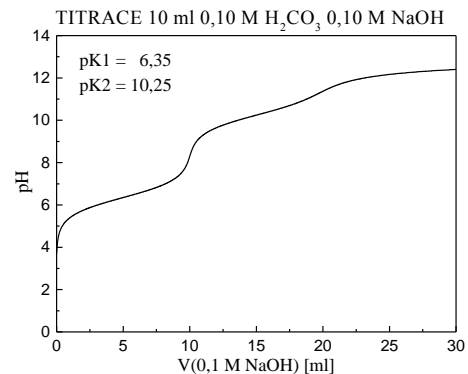
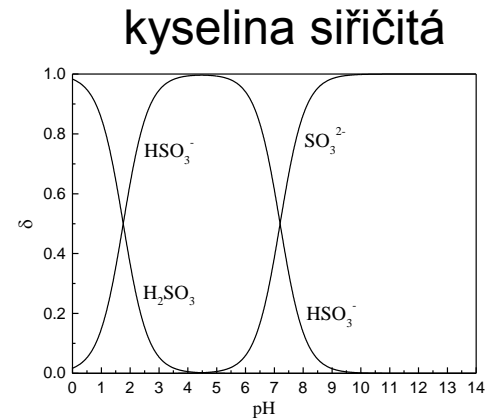
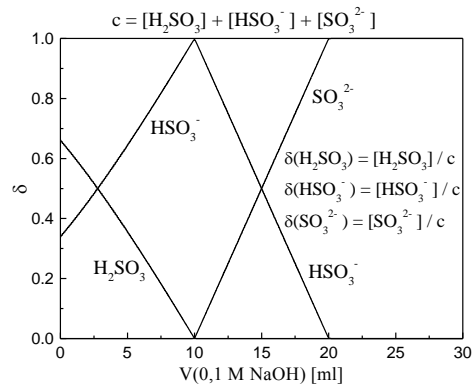
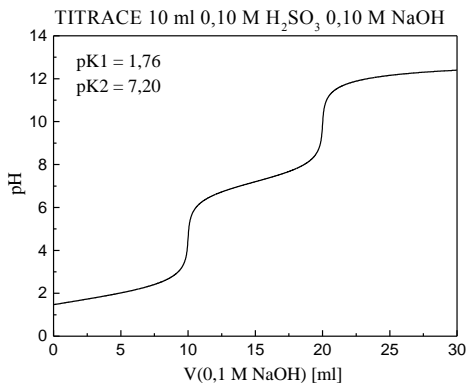
TITRACE 10 ml 0,10 M NH_3 0,10 M HCl



$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot pK'_b - \frac{1}{2} \log c_s \quad pH = 14 - pK'_b + \log \frac{c_B}{c_S}$$

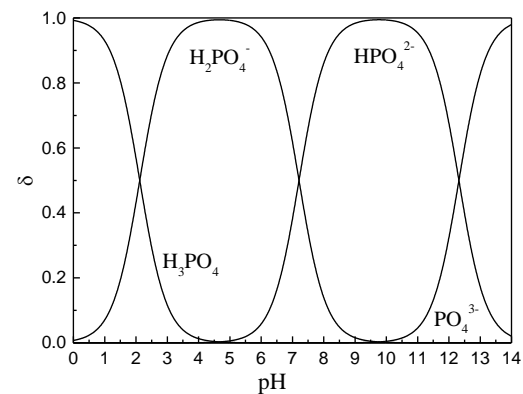
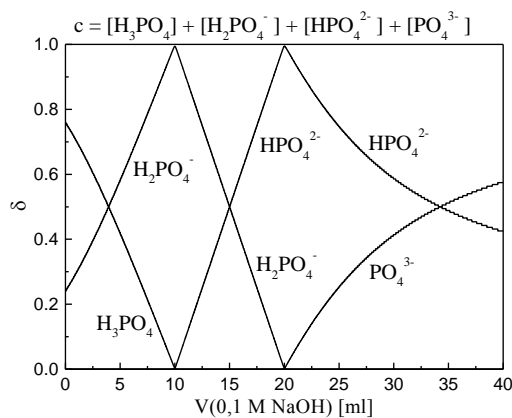
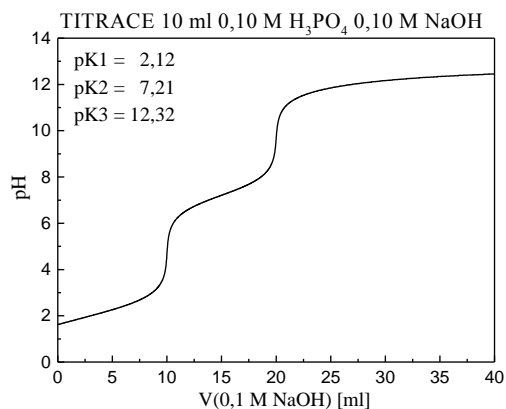
$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot pK'_b + \frac{1}{2} \log c_B$$

Acidobazické titrace

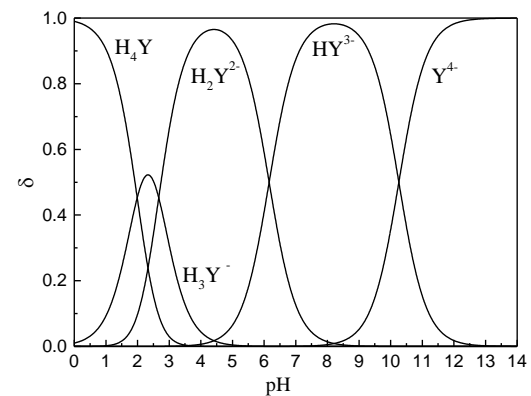
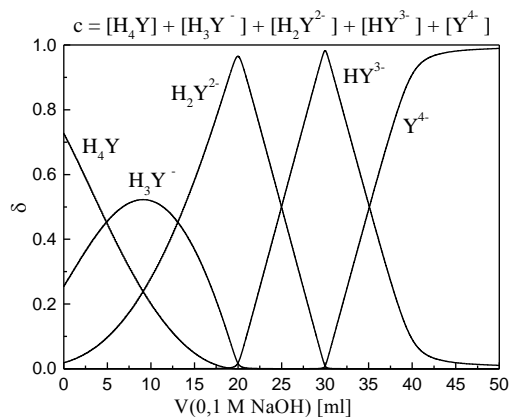
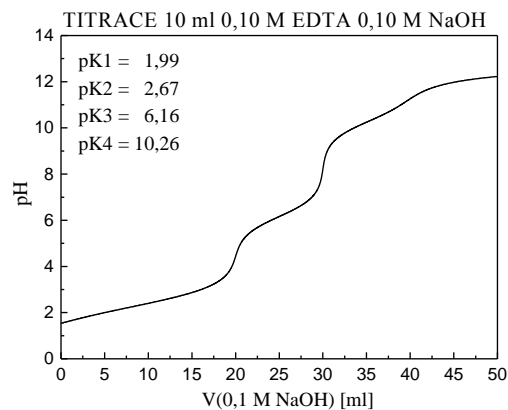


Acidobazické titrace

kyselina fosforečná



kyselina ethylendiamintetraoctová



Stanovení dusíku destilačně podle Kjeldahla

mineralizace vzorku → dusík dává síran amonný → amoniak → destilace s vodní parou do HCl → titrace nezreagované HCl roztokem NaOH

Provedení:

- mineralizace: vzorek + H_2SO_4 + H_2O_2 nebo HClO_4 → zahřátí na páskové lázni nebo elektrické plotně → H_2SO_4 mineralizuje bílkoviny (vzorek černá vyloučeným uhlíkem z organických látek) → oxidační činidla uhlík převádějí na CO_2 → odbarvení mineralizační směsi indikuje konec mineralizace
- veškerý dusík převeden na $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + NaOH → uvolnění NH_3

obsah dusíku v bílkovinách, v krevním séru přítomny dusíkaté látky i nebílkovinné povahy

- celkový dusík
- vysrážení bílkovin kys. trichloroctovou → stanovení dusíku v supernatanu - nebílkovinný dusík

Instrumentace

