

# Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

May 2, 2024

## Příklad 1

Roztok síranu železnatého ( $c(\text{FeSO}_4)=0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $V(\text{FeSO}_4)=50,0 \text{ ml}$ ) je titrován síranem ceričitým ( $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)=0,02 \text{ mol l}^{-1}$ ) v kyselém prostředí při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vypočítejte potenciál platinové elektrody ponořené do titrovaného roztoku, jestliže objem titračního činidla  $V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$  byl postupně 5,0; 15,0; 25,0 a 35,0 ml.

$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E^0 (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,440 \text{ V}$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

## Příklad 1

Roztok síranu železnatého ( $c(\text{FeSO}_4)=0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $V(\text{FeSO}_4)=50,0 \text{ ml}$ ) je titrován síranem ceričitým ( $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)=0,02 \text{ mol l}^{-1}$ ) v kyselém prostředí při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vypočítejte potenciál platinové elektrody ponořené do titrovaného roztoku, jestliže objem titračního činidla  $V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$  byl postupně  $5,0$ ;  $15,0$ ;  $25,0$  a  $35,0 \text{ ml}$ .

$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,440 \text{ V}$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$



$$n_{\text{puvodni}}(\text{Fe}^{2+}) = c \cdot V = 0,01 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

a)  $V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)=5,0 \text{ ml}$

$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]},$$

celkový objem je pro obě koncentrace stejný, můžeme tedy počítat pouze s molárním množstvím

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n_{\text{titru}} = 0,02 \cdot 0,005 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n_{\text{puvodni}} - n_{\text{titru}} = 5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

po dosazení  $E = 0,735 \text{ V}$

## Příklad 1

b)

$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{2 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-4}} = 0,781 \text{ V}$$

c) bod ekvivalence

$$E = \frac{E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+})}{2} = 1,1055 \text{ V}$$

d) již nejsou přítomny železnaté ionty - nadbytek ceřičitých

$$n(\text{Ce}^{3+}) = n_{\text{původní}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ce}^{4+}) = n_{\text{titru}} - n_{\text{vše co se spotřebovalo}} = 7 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

po dosažení  $E = 1,416 \text{ V}$

## Příklad 2

Anilin může být coulometricky stanoven reakcí s přebytkem elektrolyticky generovaného  $\text{Br}_2$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Br}^-$ ). Přebytek bromu je stanoven coulometrickou titrací, kdy po změně polarity elektrod je generován ion  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Br}_2 + 2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + 2\text{Cu}^{2+}$ ). Ke 25 ml vzorku obsahujícího anilin bylo přidáno potřebné množství  $\text{KBr}$  a  $\text{CuSO}_4$ . Reakce probíhaly při konstantním proudu 1,51 mA. Vypočítejte hmotnost anilinu ve vzorku, jestliže pracovní elektroda fungovala jako anoda po dobu 3,76 min a jako katoda po dobu 0,27 min.  $M(\text{anilin})=93,13 \text{ g/mol}$

## Příklad 2

Anilin může být coulometricky stanoven reakcí s přebytkem elektrolyticky generovaného  $\text{Br}_2$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Br}^-$ ). Přebytek bromu je stanoven coulometrickou titrací, kdy po změně polarity elektrod je generován ion  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Br}_2 + 2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + 2\text{Cu}^{2+}$ ). Ke 25 ml vzorku obsahujícího anilin bylo přidáno potřebné množství  $\text{KBr}$  a  $\text{CuSO}_4$ . Reakce probíhaly při konstantním proudu 1,51 mA. Vypočítejte hmotnost anilinu ve vzorku, jestliže pracovní elektroda fungovala jako anoda po dobu 3,76 min a jako katoda po dobu 0,27 min.  $M(\text{anilin})=93,13 \text{ g/mol}$   
konstantní proud

$$Q = I \cdot t$$

anoda  $2\text{e}^- + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$

$$n_{\text{celkove}} = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{1,51 \cdot 10^{-3} \cdot 3,76 \cdot 60}{2 \cdot 96485} = 1,76533 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

na přebytek ... katoda ...  $\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{1,51 \cdot 10^{-3} \cdot 0,27 \cdot 60}{96485} = 2,53532 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\frac{n_{\text{Br}_2}}{n_{\text{Cu}}} = \frac{1}{2} \Rightarrow \text{přebytek Br}_2 = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Br}_2 \text{ stanovene}} = n_{\text{celkove}} - n_{\text{prebytku}} = 1,638 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\frac{n_{\text{Anilinu}}}{n_{\text{Br}_2}} = \frac{1}{3} \Rightarrow n = 5,461 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \Rightarrow m(\text{anilin}) = 50,85 \mu\text{g}$$

## Příklad 3

Chrom ve slitině Ni-Cr byl stanoven takto: 0,200 g slitiny bylo rozpuštěno, Cr(III) zoxidován v kyselém prostředí na  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a roztok o  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  doplněn na 100 ml. Standardní roztok obsahoval ve 100 ml 200,0 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Aby se eliminovala slabá rušivá absorpce síranu nikelnatého, obsahoval standardní i slepý roztok  $\text{NiSO}_4$  v množství, jaké bylo předpokládáno v měrném roztoku vzorku. Pro roztoky vzorku i standardu byly změřeny absorbance v kyvetě ( $b = 1 \text{ cm}$ ) při  $\lambda = 370 \text{ nm}$ .  $A_x = 0,140$ ,  $A_s = 0,450$  (proti slepému roztoku). Vypočtete obsah chromu (v hm. %) ve slitině.  $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,18 \text{ g.mol}^{-1}$   $M(\text{Cr}) = 51,996 \text{ g.mol}^{-1}$

## Příklad 3

Chrom ve slitině Ni-Cr byl stanoven takto: 0,200 g slitiny bylo rozpuštěno, Cr(III) zoxidován v kyselém prostředí na  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a roztok o  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  doplněn na 100 ml. Standardní roztok obsahoval ve 100 ml 200,0 mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Aby se eliminovala slabá rušivá absorpce síranu nikelnatého, obsahoval standardní i slepý roztok  $\text{NiSO}_4$  v množství, jaké bylo předpokládáno v měrném roztoku vzorku. Pro roztoky vzorku i standardu byly změřeny absorbance v kyvetě ( $b = 1 \text{ cm}$ ) při  $\lambda = 370 \text{ nm}$ .  $A_x = 0,140$ ,  $A_s = 0,450$  (proti slepému roztoku). Vypočtete obsah chromu (v hm. %) ve slitině.  $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,18 \text{ g.mol}^{-1}$   $M(\text{Cr}) = 51,996 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $\text{Cr(III)} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$$\frac{A_x}{A_{st}} = \frac{c_x}{c_{st}} \Rightarrow c_x = \frac{0,140}{0,450} \cdot \frac{0,2}{0,1} = 2,115 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Cr} \quad c(\text{Cr}) = 2 \cdot c_x = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\%(m/m) = \frac{4,23 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 51,996}{0,200} = 11\%$$



## Příklad 4

Plynovou chromatografií s kapilární kolonou (25 m, i.d. 0,32 mm) s nepolární stacionární fází ND5 byl analyzován obsah p-xylynu v technické směsi aromatických uhlovodíků. Jako vnitřní standard byl použit toluen. Analýza kalibračního roztoku obsahujícího 16,9 mg p-xylynu a 18,7 mg toluenu v 1 ml hexanu byla dvakrát opakována a zjištěné plochy píků jsou v tabulce. Roztok se vzorkem byl tvořen 18,6 mg vzorku technické směsi, 17,0 mg toluenu a 1 ml hexanu. Analýza byla opět provedena dvakrát, výsledky jsou v tabulce. Vypočítejte obsah p-xylynu ve vzorku v hmotnostních procentech.

Plocha píku (kalibrace)		Plocha píku (analýza)	
p-xylen	toluen	p-xylen	toluen
24898	26877	13797	19679
21443	22797	17143	24450

## Příklad 4

Plynovou chromatografií s kapilární kolonou (25 m, i.d. 0,32 mm) s nepolární stacionární fází ND5 byl analyzován obsah p-xylynu v technické směsi aromatických uhlovodíků. Jako vnitřní standard byl použit toluen. Analýza kalibračního roztoku obsahujícího 16,9 mg p-xylynu a 18,7 mg toluenu v 1 ml hexanu byla dvakrát opakována a zjištěné plochy píků jsou v tabulce. Roztok se vzorkem byl tvořen 18,6 mg vzorku technické směsi, 17,0 mg toluenu a 1 ml hexanu. Analýza byla opět provedena dvakrát, výsledky jsou v tabulce. Vypočítejte obsah p-xylynu ve vzorku v hmotnostních procentech.

Plocha píku (kalibrace)		Plocha píku (analýza)	
p-xylen	toluen	p-xylen	toluen
24898	26877	13797	19679
21443	22797	17143	24450

Řešení: 62,08%