

Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

verze 2025

pH souhrn

pH, pOH obecně	$pH = -\log[H^+]$, $pOH = -\log[OH^+]$
silných kyselin a zásad	$pH = -\log c(HA)$, $pOH = -\log c(B)$
pH slabých kyselin	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c(HA))$
pH slabých zásad	$pH = \frac{1}{2}(pK_{BH^+} + pK_V + \log c(B))$
vztah mezi K_b a K_a	$K_b[B] = \frac{K_V}{K_a[HB^+]}$
pufr	$pH = pK_a - \log \frac{c(HA)}{c(A^-)}$
amfolyt	$pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$
tlumící kapacita	$\beta \cong -\frac{\partial n_{kys}}{\partial pH} \cong 2,3 \cdot \frac{c(HB) \cdot c(B^-)}{c(HB) + c(B^-)}$
stupeň disociace α	$\alpha = \frac{[A^-]}{c(HA)}$
→ z disociační konstanty a látkové bilance	$\alpha = \frac{K_a(HA)}{K_a(HA) + [H^+]}$

se zahrnutím autoprotolýzy vody $[H^+] = \frac{c_2 + \sqrt{c_2^2 + 4 \cdot K_V}}{2}$

disociace slabé kyseliny $[H^+] = \frac{1}{2} \left(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c(HA)} \right)$

Příklad 1

Vypočítejte pH roztoku octové kyseliny o

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad K_a = 1,76 \cdot 10^{-5} .$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log c(\text{HA}))$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(-\log 1,76 \cdot 10^{-5} - \log 2,7 \cdot 10^{-2}) = \frac{1}{2}(4,754 + 1,5686) = 3,16$$

Příklad 2

Jaká je molární koncentrace roztoku kyseliny mravenčí, jehož pH je stejné jako pH roztoku kyseliny octové o molární koncentraci

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}. \quad pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,756, \\ pK_a(\text{HCOOH}) = 3,752$$

$$pH_{\text{mrav}} = pH_{\text{oct}} \Rightarrow pH_{\text{mrav}} = \frac{1}{2}(4,756 - \log 0,035) = 3,106$$

$$3,106 = \frac{1}{2}(3,752 - \log c(\text{mrav})) \Rightarrow 6,212 = 3,752 - \log c(\text{mrav})$$

$$c(\text{mrav}) = 10^{-2,46} = 3,467 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Příklad 3

Kyselina mravenčí je v 0,75% (m/m) roztoku ($\rho = 1,000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) disociována na 3,53 %. Jakou hodnotu má disociační konstanta kyseliny a jaké je pH tohoto roztoku? $M(\text{HCOOH}) = 46,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c(\text{HA})}, \quad \alpha = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}$$

$$c(\text{HA}) = \frac{n}{V} = \frac{w \cdot m}{M \cdot V} = \frac{w \cdot \rho}{M} = \frac{0,0075 \cdot 10^3 (\text{g} \cdot \text{l})}{46,03} = 0,1629 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] \quad [\text{A}^-] = 0,0353 \cdot 0,1629 = 5,751 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{\alpha \cdot [\text{H}^+]}{1 - \alpha} = \frac{0,0353 \cdot 5,752 \cdot 10^{-3}}{1 - 0,0353} = 2,104 \cdot 10^{-4}$$

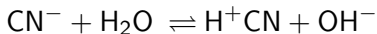
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(-\log 2,104 \cdot 10^{-4} - \log 1,6 \cdot 10^{-1}) = \frac{1}{2}(3,677 + 0,796) = 2,24$$

Příklad 4

Jaké koncentrace vodných roztoků CH_3COONa a NaCN (LD_{50} 6,4 mg/kg) je třeba připravit, abychom získali vodné roztoky těchto slabých zásad o stejném $\text{pH} = 8,5$?

CH_3COOH ($K_A = 1,76 \cdot 10^{-5}$); HCN ($K_A = 4,93 \cdot 10^{-10}$)

sůl slabé kyseliny - chová se jako slabá zásada



Jaké koncentrace vodných roztoků CH_3COONa a NaCN je třeba připravit, abychom získali vodné roztoky těchto slabých zásad o stejném $\text{pH} = 8,5$?

CH_3COOH ($K_A = 1,76 \cdot 10^{-5}$); HCN ($K_A = 4,93 \cdot 10^{-10}$)

Začneme nejjednodušším vztahem pro slabou zásadu

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{BH}^+} + \text{p}K_V + \log c(\text{B})) \quad \text{nebo} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{BH}^+} \cdot K_V}{c(\text{B})}}$$

HB^+ je protonizovanou formu příslušné zásady B, tedy $\text{p}K_{\text{BH}^+} = \text{p}K_A$

$\text{p}K_{\text{OAc}} = 4,754$, $\text{p}K_{\text{HCN}} = 9,307$

$8,5 = \frac{1}{2}(4,754 + 14 + \log(\text{CH}_3\text{COONa}))$, $-1,754 = \log(\text{CH}_3\text{COONa})$

$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1,770 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$8,5 = \frac{1}{2}(9,307 + 14 + \log(\text{NaCN}))$, $-6,307 = \log(\text{NaCN})$

$c(\text{NaCN}) = 4,93 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Příklad 5

Co je to pufr? Čeho je to směs?

Jaká je tlumicí kapacita pro systém HCOOH a HCOONa a jak se změní pH přidáme-li do 1 litru tohoto roztoku 0,01 mol HCl? Jak velká je změna pH přidáme-li stejné množství HCl do čisté vody?

$$c(\text{HCOONa}) = 6,087 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{HCOOH}) = 2,609 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\beta \cong 2,3 \cdot \frac{c(\text{HB}) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)}$$

$$\beta \cong 2,3 \cdot \frac{2,609 \cdot 10^{-2} \cdot 6,087 \cdot 10^{-2}}{2,609 \cdot 10^{-2} + 6,087 \cdot 10^{-2}} = 0,042$$

Jaká je tlumicí kapacita pro systém HCOOH a HCOONa a jak se změní pH přidáme-li do 1 litru tohoto roztoku 0,01 mol HCl ? Jak velká je změna pH přidáme-li stejné množství HCl do čisté vody? $c(\text{HCOONa})$

$$= 6,087 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} c(\text{HCOOH}) = 2,609 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

pro výpočet tlumivé kapacity použijeme nejpoužívanější aproximativní vztah:

$$\beta \cong -\frac{\partial n_{\text{kys}}}{\partial \text{pH}}$$

n je počet molů přidané silné kyseliny

$$\Delta \text{pH} = -\frac{0,01}{0,042} = -0,238$$

Jaká by byla změna v čisté vodě?

$$\text{pH} = -\log c(\text{HCl}) = -\log(0,01) = 2$$

Příklad 6

10ml 2% (m/m) amoniaku ($\rho = 0,9895 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$) se smíchá se 100 ml roztoku amoniaku o $\text{pH} = 11,60$ a doplní vodou na 250 ml. Jaké bude pH roztoku?

$M(\text{NH}_3) = 17,031 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{p}K_B(\text{NH}_3) = 4,755$

Kolik molů NH_3 je celkem v roztoku?

původní roztok amoniaku c_1

$$c_1 = \frac{n}{V} = \frac{wm}{MV} = \frac{w\rho}{M} = \frac{0,02 \cdot 0,9895 \cdot 10^{-3}}{17,031} = 1,162 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

přidaný roztok ... c_2 určíme z $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{BH}^+} + \text{p}K_V + \log c(\text{B}))$

$$c_2 = 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{\text{BH}^+} - \text{p}K_V}$$

čemu se rovná $\text{p}K_{\text{BH}^+}$? $K_{\text{BH}^+} = \frac{K_V}{K_B}$... tedy

... $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 14 - \text{p}K_B = 14 - 4,755 = 9,245$

$$c_2 = 10^{23,2 - 9,245 - 14} = 0,9016 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

10ml 2% (m/m) amoniaku ($\rho = 0,9895\text{kg/l}$) se smíchá se 100 ml roztoku amoniaku o $\text{pH}=11,60$ a doplní vodou na 250 ml. Jaké bude pH roztoku? $M(\text{NH}_3)=17,031\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{p}K_B(\text{NH}_3)=4,755$

celková koncentrace

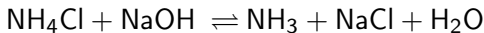
$$c_{\text{celk}} = \frac{c_1V_1 + c_2V_2}{V_{\text{celk}}} = \frac{1,162 \cdot 0,01 + 0,9016 \cdot 0,1}{0,25} = 0,4071 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

konečné pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{BH}^+} + \text{p}K_V + \log c(\text{B})) = \frac{1}{2} (9,245 + 14 + \log(0,4071)) = 11,43$$

Příklad 7

Ke 150 ml roztoku chloridu amonného o $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ se přidá 1,5 g pevného NaOH a zředí se vodou na 1000 ml. Jaké bude pH tohoto roztoku? $pK_A(\text{NH}_4^+) = 9,25$; $M(\text{NaOH}) = 39,9971 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Jaká reakce v roztoku probíhá?



Do jakého stupně proběhne? Porovnáme počty molů.

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = c \cdot V = 0,25 \cdot 0,15 = 0,0375 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{1,5}{39,9971} = 0,0375 \text{ mol}$$

V roztoku zbyde pouze NH_3 - což je **slabá zásada**

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{\text{BH}^+} + pK_{\text{V}} + \log c(\text{B})) = \frac{1}{2} (9,25 + 14 + \log(0,0375)) = 10,91$$

Příklad 8

1,5000 g pevného chloridu amonného se rozpustí ve 250 ml $0,3000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku amoniaku. Jaké pH bude mít výsledný roztok, zanedbáme-li objemovou změnu? $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,491 \text{ g/mol}$, $pK_A(\text{NH}_4^+) = 9,25$

Co všechno se v roztoku vyskytuje?

NH_4^+ , Cl^- , NH_3 ... nachází se tedy báze NH_3 i její kyselá forma NH_4^+

jedná se o **puf** $\text{pH} = pK_A(\text{NH}_4^+) - \log \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)}$

koncentraci $c(\text{NH}_3)$ známe ze zadání, je rovna $0,3000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

zbývá vypočítat $c(\text{NH}_4^+)$

$$c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V} = \frac{\frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})}}{V} = \frac{1,5}{53,491 \cdot 0,250} = 0,1122 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

dosazením do vztahu získáváme

$$\text{pH} = 9,25 - \log \frac{0,1122}{0,300} = 9,67$$

Příklad 9

50 ml roztoku kyseliny octové o $\text{pH} = 3,0$ byl z 50 % neutralizován roztokem KOH o koncentraci $= 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vypočítejte potřebný objem roztoku KOH a pH po 50 % neutralizaci.

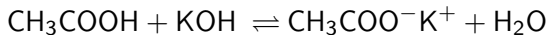
$$\text{p}K_{\text{A}}(\text{k. octová}) = 4,75$$

50 ml roztoku kyseliny octové o $\text{pH} = 3,0$ byl z 50 % neutralizován roztokem KOH o koncentraci $= 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vypočítejte potřebný objem roztoku KOH a pH po 50 % neutralizaci. $\text{p}K_{\text{A}}$ (k. octová) = 4,75

Co se děje při titraci?

- pH na počátku titrace - pouze kyselina octová **slabá kyselina**
- pH před bodem ekvivalence - k. octová + její sůl **pufr**
- pH v bodě ekvivalence - pouze sůl k. octové **sůl slabé kyseliny - chová se jako slabá zásada**
- pH za bodem ekvivalence - přebytek činidla **silná zásada**

50 ml roztoku kyseliny octové o $pH = 3,0$ byl z 50 % neutralizován roztokem KOH o koncentraci $= 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vypočítejte potřebný objem roztoku KOH a pH po 50 % neutralizaci. pK_A (k. octová) = 4,75
v roztoku proběhne reakce



tato reakce ale proběhne jenom z 50 % (50 % kyseliny octové se přemění na octan draselný a 50 % zůstane nezměněno)

kolik molů kyseliny bylo zneutralizováno \Rightarrow polovina její počáteční koncentrace. Známe její $pH = 3$

použijeme vztah pro slabou kyselinu

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log c(\text{HA}))$$

$$3 = \frac{1}{2} (4,75 - \log c(\text{HA}))$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,623 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

50 ml roztoku kyseliny octové o $\text{pH} = 3,0$ byl z 50 % neutralizován roztokem KOH o koncentraci $= 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vypočítejte potřebný objem roztoku KOH a pH po 50 % neutralizaci. $\text{p}K_{\text{A}}$ (k. octová) = 4,75

počáteční látkové množství této kyseliny je rovno

$$n = c \cdot V = c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,05623 \cdot 0,050 = 0,002812 \text{ mol}$$

polovina tohoto množství (50 % neutralizace) přejde na octan draselný = $\frac{1}{2} \cdot 0,002812 \text{ mol} = 0,001406 \text{ mol}$

a podle stechiometrie je k tomu potřeba stejné množství KOH, tedy $n(\text{KOH}) = 0,001406 \text{ mol}$

nyní už lze bez problému dopočítat objem spotřebovaného KOH

$$V(\text{KOH}) = \frac{n}{c} = \frac{0,001406}{0,050} = 0,02812 \text{ l}$$

nebo-li 28,12 ml

50 ml roztoku kyseliny octové o $\text{pH} = 3,0$ byl z 50 % neutralizován roztokem KOH o koncentraci $= 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vypočítejte potřebný objem roztoku KOH a pH po 50 % neutralizaci. $\text{p}K_{\text{A}}(\text{k. octová}) = 4,75$

pro výpočet pH použijeme nejjednodušší vztah pro tlumič (pufr), tedy po zanedbání autoprotolýzy vody a disociace

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - \log \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

při 50 % neutralizaci jsou koncentrace kyseliny octové a octanu sobě rovny a jejich poměr je tedy roven jedné

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - \log 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - 0$$

$$\text{pH} = 4,75$$