

M U N I
P E D

ANALYTICKÁ CHEMIE

(FC3013)

Mgr. Jana Horská, Ph.D.

Katedra fyziky, chemie a odborného vzdělávání

Pedagogická fakulta MU

Poříčí 7

603 00 Brno

E-mail: horska@ped.muni.cz

Úvod

Základní informace

- **Forma výuky:** prezenční
- **Počet kreditů:** 4
- **Výukové metody:** přednáška
- **Seminář z analytické chemie (FC3812)** – doporučené zapsat (zápočet, docházka)

Metody hodnocení

- **Kombinovaná forma zkoušky:**

- **Písemný test**

- úkoly na teorii i výpočty (60 min.)

- minim. hranice úspěšnosti **60%**

- **Ústní zkouška**

- zodpovězení **2 otázek ze 2 vylosovaných**

- Seznam otázek k ústní zkoušce: viz studijní materiály IS MUNI

Sylabus předmětu

– 14. 2. 2023

– Organizační a úvodní informace

– 21. 2. 2023

– 1. část: historie analytické chemie, úvod do analytické chemie

– 28. 2. 2023

– 1. část: rovnováhy v roztocích (acidobazické rovnováhy, komplexotvorné rovnováhy, srážecí rovnováhy)

– 7. 3. 2023

– 1. část: rovnováhy v roztocích (redoxní rovnováhy, extrakční rovnováhy, odběr a zpracování vzorku)

– 14. 3 2023

– 2. část: kvalitativní a kvantitativní chemická analýza, gravimetrie, volumetrie

Sylabus předmětu

- 21. 3 2023
- 2. část: volumetrie – acidobazické titrace
- 28. 3. 2023
- 2. část: protolytické rovnováhy, výpočty pH
- 4. 4. 2023
- 2. část: volumetrie – komplexometrie, srážecí titrace, redox titrace
- 11. 4. 2023
- 3. část: instrumentální metody – spektrální metody
- 18. 4. 2023
- 3. část: instrumentální metody – separační metody (GC, LC, extrakce)
- 25. 4. 2023
- 3. část: instrumentální metody – MS, NMR

Sylabus předmětu

- 2. 5. 2023
- 4. část: instrumentální metody – CE, optické metody

Sylabus předmětu

- 9. 5. 2023 – předtermín
- **Zkouškové období: 15. 5. 2023 – 1. 7. 2023**
- Každý týden jeden termín.
- **Poslední termín pouze opravný.**

Literatura

– Povinná:

- Klouda Pavel: Moderní analytické metody. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava 2003. 132 s.
- Jančář Luděk a Irena Jančárová. Analytická chemie. první, 2003. MZLU Brno: MZLU Brno, 2003. 195 s.
- Záruba Kamil a kolektiv. Analytická chemie (1.díl). VŠCHT Praha, 2016. 224 s.
- Záruba Kamil a kolektiv. Analytická chemie (2.díl). VŠCHT Praha, 2016. 221 s.

Literatura

– Doporučená:

- Holzbecher, Závěš a Jaroslav Churáček. Analytická chemie [Holzbecher, 1987]. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 663 s.
- Holzbecher, Závěš. Analytická chemie [Holzbecher, 1974]. 2. přeprac. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1974. 506 s.
- Analytická příručka. Díl II [Zýka, 1988]. Edited by Jaroslav Zýka. 4. upr. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1988. 831 s.
- Analytická příručka. Díl I [Zýka, 1988]. Edited by Jaroslav Zýka. 4. upr. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1988. 678 s.

M U N I
P E D

OPAKOVÁNÍ

Řešte následující příklady

1. Jaké bude pH roztoku kyseliny chlorovodíkové HCl, bylo-li ke 120 ml HCl o látkové koncentraci $c = 0,055 \text{ mol/l}$ přidáno $0,450 \text{ dm}^3$ vody?
2. 250 ml mravenčí kyseliny o látkové koncentraci $c = 0,2 \text{ mol/l}$ bylo smícháno s 50 ml 5% HCOOH o hustotě $1,0115 \text{ g/cm}^3$. Jaké je pH vzniklého roztoku?
 $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCOOH}) = 3,752$
3. Roztok $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o $\text{pH} = 11,5$ a objemu 0,5 l byl zředěn na objem 750 cm^3 . Vypočtete pH vzniklého roztoku.

Řešení

1.

$$V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 = V_3 \cdot c_3$$
$$0,120 \cdot 0,055 + 0,450 \cdot 0 = (0,120 + 0,450) \cdot c_3$$
$$c_3 = 0,0116 \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log c$$
$$pH = -\log 0,0116$$
$$pH = 1,94$$

pH roztoku kyseliny chlorovodíkové bude 1,94.

Řešení

2. $M(\text{HCOOH}) = 2 \cdot 1,01 + 2 \cdot 16,00 + 12,01 = 46,03 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{m}{M}$$
$$n = \frac{5}{46,03}$$
$$n = 0,1086 \text{ mol}$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$
$$V = \frac{100}{1,0115}$$
$$V = 98,86 \text{ ml} = 0,09896 \text{ l}$$

$$c = \frac{n}{V}$$
$$c = \frac{0,1086}{0,09886}$$
$$c = 1,0985 \text{ mol/l}$$

Řešení

2.

$$\begin{aligned}V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 &= V_3 \cdot c_3 \\0,25 \cdot 0,2 + 0,05 \cdot 1,0985 &= (0,25 + 0,05) \cdot c_3 \\c_3 &= 0,34975 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}pH &= \frac{1}{2} (pK_a - \log c_{\text{kyseliny}}) \\pH &= \frac{1}{2} (3,752 - \log 0,34975) \\pH &= 2,10\end{aligned}$$

pH vzniklého roztoku je 2,10.

Řešení

3.

$$\begin{aligned}pOH &= 14 - pH \\pOH &= 14 - 11,5 \\pOH &= 2,5\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}pOH &= -\log(n \cdot c) \\2,5 &= -\log(2 \cdot c) \\c &= 0,0016 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V_1 \cdot c_1 &= V_2 \cdot c_2 \\0,5 \cdot 0,0016 &= 0,75 \cdot c_2 \\c_2 &= 0,0011 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}pOH &= -\log(n \cdot c) \\pOH &= -\log(2 \cdot 0,0011) \\pOH &= 2,6778\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}pH &= 14 - pOH \\pH &= 14 - 2,6778 \\pH &= \mathbf{11,32}\end{aligned}$$

pH vzniklého roztoku je 11,32.

Řešte následující příklady

4. Určete hmotnostní zlomek (vyjádřete v %) a molární koncentraci roztoku, vzniklého rozpuštěním 2 g 90% kyseliny sírové v 50 g vody.

- Hmotnostní zlomek kyseliny sírové v roztoku je 0,0346 (3,46%).
- Rozpuštěním daného množství kyseliny sírové vznikne roztok o koncentraci 0,36 mol/l.

5. 37% HCl má hustotu $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$. Určete molární koncentraci (mol/l).

- Uvedený roztok HCl má koncentraci přibližně 12 mol/l.

Řešte následující příklady

6. Máme připravit 500 cm^3 roztoku kyseliny sírové H_2SO_4 o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^3$. Kolik gramů a kolik cm^3 96% kyseliny sírové H_2SO_4 k tomu potřebujeme? (hustota 96% $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,836 \text{ g.cm}^3$)
- K přípravě uvedeného roztoku potřebujeme $5,104 \text{ g}$ 96% kyseliny sírové. Prakticky odebereme pipetou objem $2,78 \text{ cm}^3$ 96% kyseliny sírové a roztok připravíme v odměrné baňce příslušného objemu.
7. Hnojivo na jahody obsahuje 28 % draslíku. Kolik g draslíku je obsaženo v $0,5 \text{ kg}$ tohoto hnojiva?
- Hnojivo o hmotnosti $0,5 \text{ kg}$ obsahuje 140 g draslíku.

M U N I
P E D

ANALYTICKÁ CHEMIE (FC3013)

Mgr. Jana Horská, Ph.D.

Katedra fyziky, chemie a odborného vzdělávání

Pedagogická fakulta MU

Poříčí 7

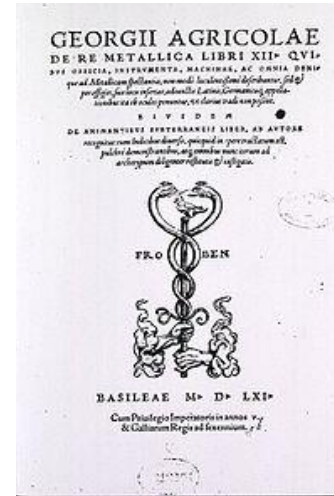
603 00 Brno

E-mail: horska@ped.muni.cz

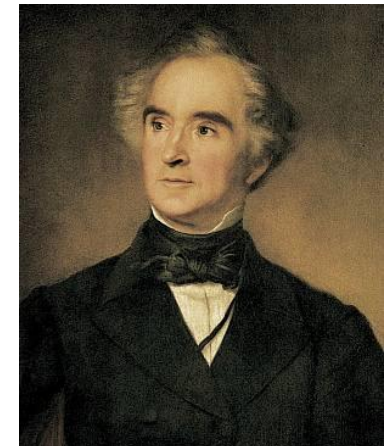
1. část

Historie analytické chemie

- George Agricola: *De re metallica libri XII* (1556)
- stanovení zlata
- Poč. 19. st. - Justus von Liebig: systém organické elementární analýzy
- (zakladatel aplikace průmyslových hnojiv)
- Do poč. 20. st – metody tzv. chemické analýzy
- Dnes – instrumentální analytické metody



George Agricola



Justus von Liebig

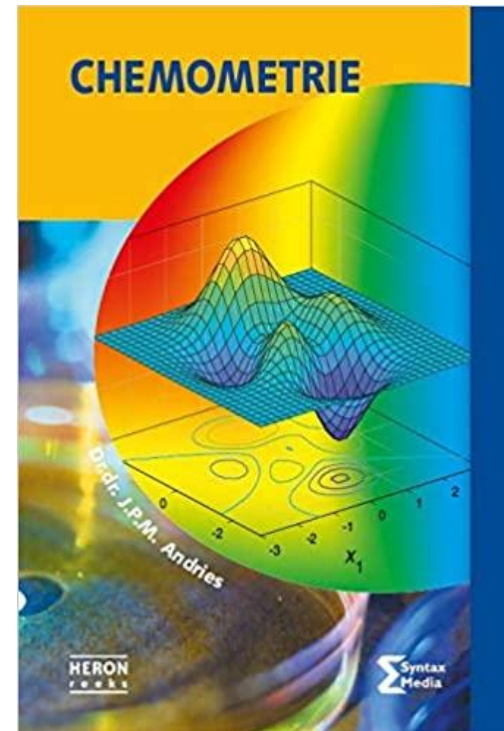
Poslání a podstata analytické chemie

- Vědní obor, zabývající se poskytováním informací o chemickém složení hmotných objektů
- Interdisciplinární věda → poznatky z obecné, anorganické i organické chemie, fyziky, biologie i matematiky



zřetelně aplikační charakter

- Experimentální analytická chemie
- Analytická chemometrie



Poslání a podstata analytická chemie

Chemické, fyzikálně-chemické a fyzikální postupy důkazů nebo identifikace a stanovení prvků, anorganických a organických sloučenin a jejich směsí

Metody separace komponent ve směsích

Postupy určování chemického složení a struktury sloučenin, prostorového rozložení prvků ve sloučenině nebo komponent ve vzorku

Tzv. speciální analýza

Postupy určování struktury a složení povrchů pevných látek

Metody matematického zpracování získaných informací a jejich vyhodnocení

Poslání a podstata analytická chemie

ANALÝZA

?

Co

Kde

Jak mnoho

Jaké je uspořádání,
struktura/forma

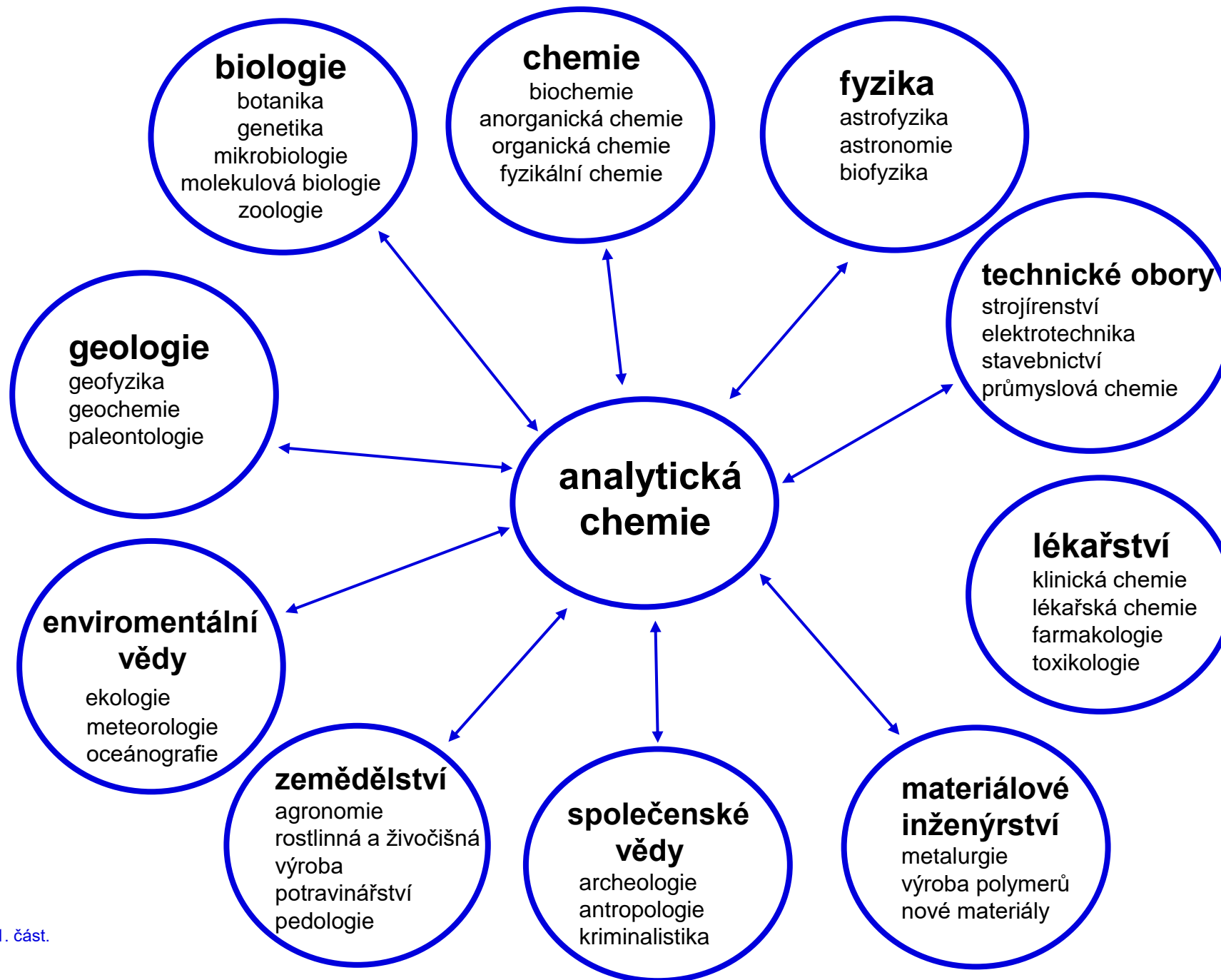
→ kvalitativní

→ kvantitativní

→ strukturní
povrchová

→ topografie
analytická





Příjmení:

Jméno:

Číslo pojištěnce: / Datum narození: . .

Bydliště:

Plátce: M Ž Diagnózy: Počet vyšetření:

Odebral: Datum: Čas:

Druh primárního vzorku: Krev Moč Sliny Stolice **STATIM**

Razítko, jméno a podpis lékaře, odbornost, IČP

Samoplátce: Hotově Kartou

Způsob úhrady: úhrada na OM
 faktura lékaři
 výkon podléhající DPH*

Ledviny (krev)	Proteiny, zánět (krev)	Endokrinologie (krev)	Hematologie (krev)	Koagulace (krev)	Ranní moč
UREA, KREA, KM <input type="checkbox"/>	Albumin <input type="checkbox"/>	TSH <input type="checkbox"/>	Krevní obraz <input type="checkbox"/>	PT (Quick, INR) <input type="checkbox"/>	Chemický + sediment <input type="checkbox"/>
Urea <input type="checkbox"/>	Celková bílkovina <input type="checkbox"/>	fT4 <input type="checkbox"/> T4 <input type="checkbox"/>	KO + diferenciál <input type="checkbox"/>	aPTT <input type="checkbox"/>	Amyláza <input type="checkbox"/>
Kreatinin <input type="checkbox"/>	ELFO bílkovin (+CB) <input type="checkbox"/>	fT3 <input type="checkbox"/> T3 <input type="checkbox"/>	Retikulocyty <input type="checkbox"/>	Fibrinogen <input type="checkbox"/>	Album./Kreat. (ACR) ³ <input type="checkbox"/>
Kyselina močová <input type="checkbox"/>	Imunofixace <input type="checkbox"/>	anti-TG <input type="checkbox"/>	Sedimentace ERY <input type="checkbox"/>	D-dimery <input type="checkbox"/>	Bíl./Kreat. (PCR) ³ <input type="checkbox"/>
Cystatin C <input type="checkbox"/>	FLC (vol. leh. fetězce) <input type="checkbox"/>	anti-TPO <input type="checkbox"/>	Imunohematologie (krev)	TT (Trombinový čas) <input type="checkbox"/>	Glukóza <input type="checkbox"/>
Osmolalita <input type="checkbox"/>	Prealbumin <input type="checkbox"/>	anti-TSH receptor <input type="checkbox"/>	Krevní sk. + Rh faktor <input type="checkbox"/>	Antitrombin <input type="checkbox"/>	Osmolalita <input type="checkbox"/>
Ionty (krev)	Interleukin 6 <input type="checkbox"/>	TG (tyreoglobulin) <input type="checkbox"/>	Screening protilátek <input type="checkbox"/>	anti-Xa aktivita ⁵ <input type="checkbox"/>	ELFO bílkovin (+CB) <input type="checkbox"/>
Na, K, Cl <input type="checkbox"/>	CRP <input type="checkbox"/>	TBG <input type="checkbox"/>	Antikoagulační léčba:	ProC Global <input type="checkbox"/>	Imunofixace <input type="checkbox"/>
Na <input type="checkbox"/> K <input type="checkbox"/>	ASLO <input type="checkbox"/>	FSH <input type="checkbox"/> LH <input type="checkbox"/>		Protein C <input type="checkbox"/>	FLC (vol. leh. fetězce) <input type="checkbox"/>
Cl <input type="checkbox"/> Ca <input type="checkbox"/>	RF <input type="checkbox"/>	Prolaktin <input type="checkbox"/>		Protein S <input type="checkbox"/>	Sbíraná moč
Ca ionizovaný <input type="checkbox"/>	anti-CCP <input type="checkbox"/>	Estradiol <input type="checkbox"/>		Faktor VIII <input type="checkbox"/>	Objem /ml/: <input type="text"/>
Mg <input type="checkbox"/> P <input type="checkbox"/>	IgA <input type="checkbox"/>	Progesteron <input type="checkbox"/>		Dabigatran ⁵ <input type="checkbox"/>	Doba sběru /hod/: <input type="text"/>
Zn <input type="checkbox"/> Cu <input type="checkbox"/>	IgE <input type="checkbox"/>	hCG <input type="checkbox"/>		Rivaroxaban ⁵ <input type="checkbox"/>	Hmotnost /kg/: <input type="text"/>
Jaterní blok, enzymy (krev)	IgG <input type="checkbox"/>	DHEA-S <input type="checkbox"/>		Apixaban ⁵ <input type="checkbox"/>	Výška /cm/: <input type="text"/>
BIL celk., ALT, AST, GGT, ALP	IgM <input type="checkbox"/>	Testosteron <input type="checkbox"/>	Preeklampsie (krev)		Urea <input type="checkbox"/>
Billirubin celkový <input type="checkbox"/>	Podtřídý IgG1-IgG4 <input type="checkbox"/>	Testosteron volný <input type="checkbox"/>	sFLT-1/PlGF <input type="checkbox"/>		Kreatinin <input type="checkbox"/>
Billirubin konjugovaný <input type="checkbox"/>	Podtřídý IgA1, IgA2 <input type="checkbox"/>	SHBG <input type="checkbox"/>	Těhotenský screening (krev)		Kyselina močová <input type="checkbox"/>
ALT <input type="checkbox"/> AST <input type="checkbox"/>	ECP ⁷ <input type="checkbox"/>	Kortizol ráno <input type="checkbox"/>	1. trimestr (PAPP-A, fβ-hCG) <input type="checkbox"/>		Clearance kreatininu ⁹ <input type="checkbox"/>
GGT <input type="checkbox"/> ALP <input type="checkbox"/>	C3 <input type="checkbox"/> C4 <input type="checkbox"/>	Kortizol večer <input type="checkbox"/>	1. trimestr (PIGF) <input type="checkbox"/>		Albumin <input type="checkbox"/>
ALP izoenzymy <input type="checkbox"/>	C1 inhibitor <input type="checkbox"/>	Aldosteron klid <input type="checkbox"/>	2. trimestr (AFP, hCG, Estriol volný) <input type="checkbox"/>		Celková bílkovina <input type="checkbox"/>
LD <input type="checkbox"/>	MBL <input type="checkbox"/>	Aldosteron zátěž <input type="checkbox"/>	Počet plodů: <input type="text"/>	Váha: <input type="text"/> kg	Na, K, Cl <input type="checkbox"/>
Cholinesteráza <input type="checkbox"/>	CIK-PEG <input type="checkbox"/>	PRA (plazm. renin. akt.) ⁸ <input type="checkbox"/>	Datum UZ: <input type="text"/>	Délka grav. v den UZ: <input type="text"/>	Ca <input type="checkbox"/>
Amyláza <input type="checkbox"/>	CIK-C1q <input type="checkbox"/>	ACTH <input type="checkbox"/>	(týden+den)		P <input type="checkbox"/>
Amyláza pankreatická <input type="checkbox"/>	α-1-antitrypsin <input type="checkbox"/>	Endokrinologie (sliny)			Mg <input type="checkbox"/>

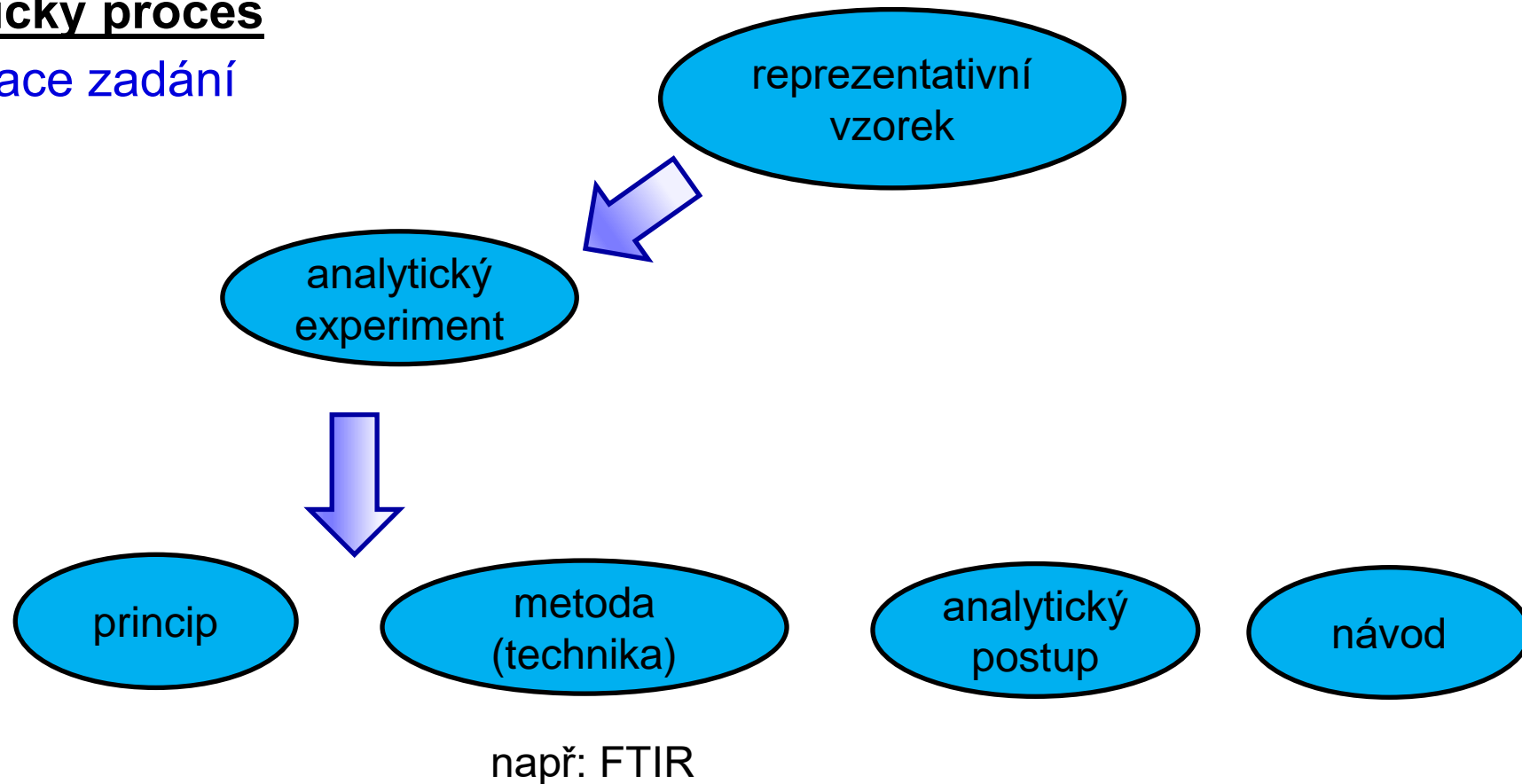
Laboratorní vyšetření

03085	Močovina S	3.7	mmol/l	(3.2 - 8.2)
01511	Kreatinin S	64	μmol/l	(44 - 71)
03077	Kyselina močová S	213	μmol/l	(184 - 464)
00581	ALT S	0.40	μkat/l	(0.12 - 0.67)
00920	AST S	0.41	μkat/l	(0.22 - 0.67)
02503	Sodík S	136	mmol/l	(136 - 145)
02269	Draslík S	4.44	mmol/l	(3.50 - 5.10)
01432	Chloridy S	104	mmol/l	(98 - 107)
01224	Vapník S	2.49	mmol/l	(2.18 - 2.60)
05043	Osmolalita vypočtena S	281	mmol/kg	(275 - 295)
08176	Osmolalita efektivní S	277	mmol/kg	(240 - 330)
01349	Cholesterol S	4.5	mmol/l	(2.9 - 5.0)
02035	HDL cholesterol S	1.94	mmol/l	(1.20 - 2.70)
02324	Cholesterol LDL S	2.15	mmol/l	(1.20 - 3.00)
03025	Triacylglycerol S	1.53	mmol/l	(0.45 - 1.70)
26028	Index aterogenity K.	1.3	jedn.	(0.0 - 3.0)
08817	Rizikový index cholest.	2.3	1	(0.0 - 4.0)
17357	non-HDL cholesterol	2.6	mmol/l	(0.0 - 3.8)
01898	Glukoza S	4.80	mmol/l	(3.90 - 5.59)
03048	Thyreoidální stim.h. S	2.112	mIU/l	(0.550 - 4.780)
14850	GF - MDRD	>1.50	ml/s	(1.00 - 1.50)

Jak pracuje analytik?

Analytický proces

Formulace zadání



Rozdělení metod analytické chemie

- Kvalitativní analýza
- Kvantitativní analýza
- Strukturní a povrchová analýza
- Speciační a vazebná analýza
- Důkaz = analyt + činidlo (reagent)
- Matrice = zbytek vzorku,
není předmětem analýzy
- X
- Stanovení



Rozdělení metod analytické chemie

- Dle způsobu vyhodnocení signálu
- Primární (absolutní, definitní, bezkalibrační)
- Např. odměrný a vážková analýza, coulometrie

- Relativní – nutná kalibrace (kalibrační vzorky)
- Lambert-Beerův zákon

- Screeningové metody – poskytnutí rychlé a nepříliš nákladné informace o velkém počtu vzorků



Novorozenecký laboratorní screening

Kalibrační sada pro spektrofotometrické stanovení iontů železa



Rozdělení metod analytické chemie

- Dle způsobu vzniku signálu
 - Chemické – např. vyizolujeme určitou sloučeninu ze směsi a její množství zvažíme
 - Fyzikální (instrumentální) – např. zaznameníme emisní spektrum kovového vzorku a ze vztahu mezi intenzitou spektrální čáry a množstvím prvku, kterému ona čára přísluší, vyhodnotíme obsah prvku ve vzorku
- Dle schopnosti, jaké množství jsou schopny analyzovat
 - Hlavní makrosložky (obsah > 1 %) x vedlejší makrosložky (0,01 – 1%) x mikrosložky (obsah < 0,01 %)
 - Existuje dolní hranice obsahu analytu? ppm (10^{-4} %) až ppb (10^{-7} %), špičkové techniky až ppt (10^{-10} %)

Metoda	Měřená vlastnost	Použití
Gravimetrie	Hmotnost sloučeniny s definovanou hmotností	Kvantitativní analýza – hlavní a vedlejší makrosložky
Odměrná analýza	Objem odměrného vzorku	Kvantitativní analýza – hlavní a vedlejší makrosložky
Atomová a molekulová spektrometrie	Zářivý tok emitovaný či absorbovaný při dané vlnové délce	Kvalitativní, kvantitativní a strukturní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Hmotnostní spektrometrie	Hmotnost iontu vztažena na jednotkový náboj	Kvalitativní, kvantitativní a strukturní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Chromatografie	Různé fyz.-chem. vlastnosti	Separace směsi - od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Elektrochemické metody	Elektrické vlastnosti analytu v roztoku	Kvalitativní a kvantitativní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Radiochemická analýza	Charakteristické ionizující záření emitované analytem	Kvalitativní a kvantitativní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky

Analytická reakce

- Snadno a rychle proveditelná
- Provázena pozorovatelnou změnou
- Dostatečná citlivost
- Charakteristická pro určitou látku nebo danou skupinu látek
- **Nutné znát reakční mechanismus, podmínky průběhu reakce i reakční produkty!**

Dělení chemických reakcí v analytické chemie

- Reakce acidobazické (neutralizační)
- Reakce komplexotvorné
- Reakce srážecí
- Reakce oxidačně – redukční

- **Reakce skupinové** – dokazují určitou skupinu iontů s podobnými chemickými vlastnostmi
- **Reakce selektivní** – za předepsaných podmínek dovolují charakterizovat jen omezený počet iontů
- **Reakce specifické** – umožňují dokázat za předepsaných podmínek přítomnost pouze jediného iontu

	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	NH ₄ OH	KOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ HPO ₄	K ₂ CrO ₄	KI	Na(AcO)	Sel./Spec.
Ag ⁺	++ <i>rozp. v NH₄OH</i>	—	+	++	++	(+) <i>rozp. na bezb. G</i>	++	++	++	++	++ <i>ozp. v thiosirani</i>	++	červený chromát AgCl rozp. v NH ₄ OH
Hg ₂ ²⁺	++ <i>NH₄OH černá</i>	—	++	++	++	++ <i>šedá, koloidní Hg</i>	++ <i>post. černá Hg</i>	++	++	++	(+)	++	Sraž. Cl NH ₄ OH černá
Pb ²⁺	+	++ <i>černá s H₂S</i>	+	++	++	++	(+)	+	++	++	(+)	(+)	Chlorid, jodid rozp. za horka Siran černá poklep. H ₂ S
Ba ²⁺	—	++	—	—	—	—	—	++	++	++	—	—	Plamen-zelená Rhodizonan na papíře +HCl skvrna zčervená
Sr ²⁺	—	+	+	—	—	—	—	++	++	+	—	—	Plamen-kamínová Rhodizonan na papíře +HCl skvrna zmizí
Ca ²⁺	—	+	++	—	—	—	+	++	++	—	—	—	Plamen-červená Sraženina s (COOH) ₂ po vysražení kovů sluticem
Hg ²⁺	—	—	(+) <i>oxalátosloučeniny</i>	++	++	++ <i>(amidokompl.)</i>	++ <i>(HgO)</i>	++	++	++	(+) <i>na žlutý O₂Hg₄²⁺</i>	—	Reakce s I v přítomnosti CuI
Cu ²⁺	—	—	(+) <i>oxalátosloučeniny</i>	++	++	(+) <i>aminokomplexy</i>	++	++	++	++	++ <i>(Cu)</i>	—	Hexaksgnoželeznatan (ruš. Fe³⁺)
Cd ²⁺	—	—	—	++ <i>maskov. KCN</i>	++	(+) <i>rozp. na bezb. G</i>	++	++	++	+	—	—	Žlutý CdS s H₂S po maskování CN
Bi ³⁺	—	—	(+) <i>oxalátosloučeniny</i>	++	++	++	++	++	++	++	(+) <i>rozp. v nadb.</i>	++	Bismuthiol
Sb ³⁺	—	—	—	++	(+) <i>rozp. thiokompl.</i>	++	(+) <i>antimonitany</i>	++	+	+	+	++	Oranžový sulfid
Sn ²⁺	—	—	—	++	++	++	(+)	+	+	+	—	++	Silné redukční vlastnosti roztoku
Fe ³⁺	—	—	—	—	++	++	++	++	++	+	—	—	SCN- krvavá Berlínská modř
Cr ³⁺	—	—	—	—	++ <i>hydroxid-menší citl.</i>	(+) <i>rozp. v NH₄OH</i>	(+)	++	+	+	—	—	Průhledná modř v parách zalkal. vz.
Al ³⁺	—	—	—	—	++ <i>(hydroxid)</i>	++	(+) <i>bezbarvá</i>	+	++	+	—	—	žlutá sraženina v parách zalkal. vz.
Co ²⁺	—	—	—	—	++ <i>(menší citlivost)</i>	(+) <i>rozp. v nadb.</i>	++ <i>post. hnědne</i>	++	++	+	—	—	S SCN : lze vytřepat do etheru
Ni ²⁺	—	—	—	—	++	(+) <i>rozp. v nadb.</i>	++	++	++	(+)	—	—	Dimethyldioxim v prostředí NH₄OH
Mn ²⁺	—	—	—	—	++ <i>rostupně hnědne</i>	+	++ <i>(hnědne)</i>	++	++	+	—	—	Oxidace na MnO₂ (dodržel postup)
Zn ²⁺	—	—	—	+	++	(+) <i>aminokomplexy</i>	(+)	++	++	+	—	—	Bílý ZnS s H₂S po maskování CN
Mg ²⁺	—	—	—	—	+	+	++	++	++	—	—	—	Bílá sraženina NH₄MgPO₄
Na ⁺ , K ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	plamenová zk.: Na oranž., K lilová
NH ₄ ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Nesslerovo číř. v parách zalkal. vz.

Vysvětlivky: + nedokonalé srážení ++ dokonalé srážení (+) sraženina se rozpouští v nadbytku činidla (barva původní sraženiny představuje pozadí buňky a barva vznikajícího roztoku je barevné zvýraznění textu)

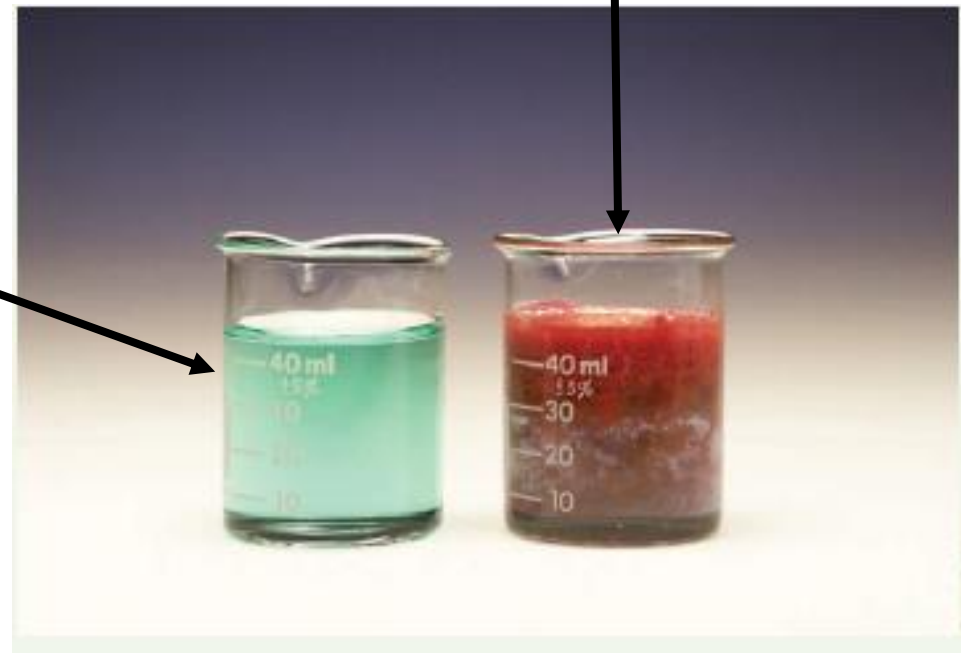
	Ba ²⁺	Ba ²⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Redukce	Redukce	Oxidace	Těkavost
		Zřed. kys.octová	Zřed. HCl		Zřed. HNO ₃	MnO ₄ ⁻	I ₂	I ⁻	
F ⁻	+	+	—	—	—	—	—	—	+
Cl ⁻	—	—	—	+ rozp. ve zř. NH ₄ OH	+	(+)	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	+ ozp. v konc.NH ₄ O	+	+	—	—	—
I ⁻	—	—	—	+ sílá v konc.NH ₄ O	+	+	—	—	—
ClO ⁻	—	—	—	(+)	(+)	(+)	—	+	—
ClO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	+	—
ClO ₄ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BrO ₃ ⁻	—	—	—	+	+	—	—	+	—
IO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	—	—	+	—
IO ₄ ⁻	—	—	—	(+)	—	—	—	+	—
HS ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	+ zápach
SO ₃ ²⁻	+	+	—	+	—	+	+	—	+ zápach
S ₂ O ₃ ²⁻	+ silý zákeř po chvil	+	—	+ rozp. v nadb.	—	+	+	—	+ zápach
SO ₄ ²⁻	+	+	+	(+)	—	—	—	—	—
CrO ₄ ²⁻	+	+	—	+	—	—	—	+	—
AsO ₃ ³⁻	(+)	—	—	+	—	+	+	—	—
AsO ₄ ³⁻	+	—	—	+	—	—	—	+	—
PO ₄ ³⁻	+	—	—	+	—	—	—	—	—
CN ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	+ zápach
SCN ⁻	—	—	—	+	+	+	(+)	—	—
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
[Fe(CN) ₆] ³⁻	—	—	—	+	+	—	—	+	—
NO ²⁻	—	—	—	(+)	—	+	—	+	+ zápach
NO ³⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₃ ²⁻	(+)	—	—	+	—	—	—	—	—
CO ₃ ²⁻	+	—	—	+	—	—	—	—	(+)
B(OH) ₄ ⁻	(+)	—	—	+	—	—	—	—	—

Vysvětlivky: + dokonalé srážení (+)nedokonalé srážení

Je přítomný nikl?

- Stanovení niklu ve formě **dimethylglyoximátu nikelnatého**
- Soli nikelnaté se vylučují v amoniakálním prostředí alkoholickým roztokem dimethylglyoximu jako červený **dimethylglyoximát nikelnatý chelátové struktury**, který se po vysušení váží)

nikelnatá sůl

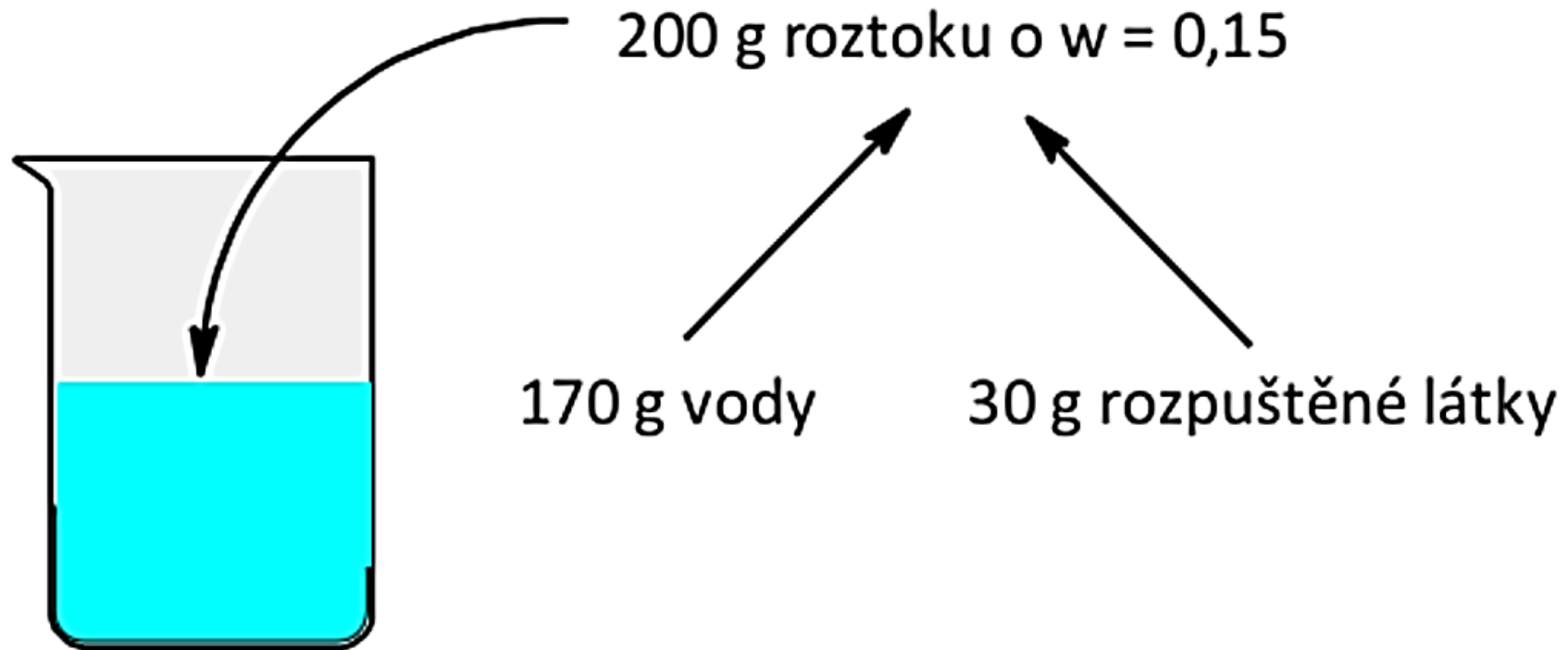


Vyjádření obsahu složky ve směsi

- **Hmotnostní zlomek:** $w_A = m_A / m$, (m_A - hmotnost složky A; m - celková hmotnost)
- Hmotnostní procenta: počet hmotnostních dílů složky ve 100 hmotnostních dílech celku (roztoku, vzorku) $P_A = 100 \cdot w_A$ (%)
- Jednotky používané pro vyjádření nižších a stopových obsahů:
 - $\text{g/kg} = \text{mg/g}$ (promile [‰])
 - $\text{mg/kg} = \mu\text{g/g}$ (parts per million - ppm) = 10^{-4} % (10^{-6} hmotnostní zlomek)
 - $\mu\text{g/kg} = \text{ng/g}$ (parts per billion - ppb) = 10^{-7} % (10^{-9} hmotnostní zlomek)
 - $\text{ng/kg} = \text{pg/g}$ (parts per trillion - ppt) = 10^{-10} % (10^{-12} hmotnostní zlomek)
 - dříve v potravinářské analytice: mg/100g



Vyjádření obsahu složky ve směsi – hmotnostní zlomek



Vyjádření obsahu složky ve směsi



- **Objemový zlomek:** $\phi_A = V_A/V$, (V_A – objem složky A; V – celkový objem)
- **Objemová procenta (kapaliny, plyny):** počet objemových dílů složky ve 100 objemových dílech celku (např. objem rozpuštěné kapaliny v ml ve 100 ml roztoku)

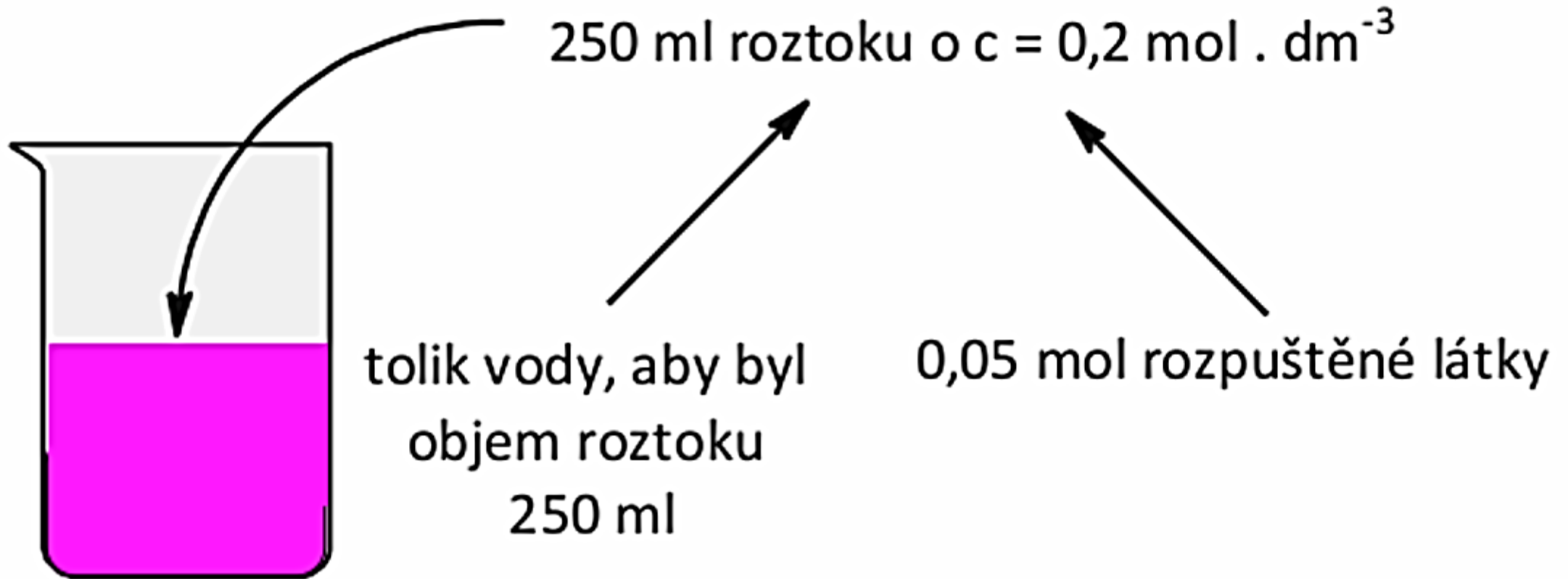
Vyjádření obsahu složky ve směsi

- **Hmotnostní koncentrace:** hmotnost látky (složky) rozpuštěné v jednotce objemu roztoku
- $c_m = m/V$
(m - hmotnost složky A; V - objem roztoku)
- Pozn.: někdy se označuje jako δ_c
- Běžně používané jednotky: $g/l = mg/ml$ nebo $g.l^{-1} = mg.ml^{-1}$ $mg/l = \mu g/ml = ng/\mu l$
 $\mu g/l = ng/ml = pg/\mu l$ $ng/l = pg/ml$

Vyjádření obsahu složky ve směsi

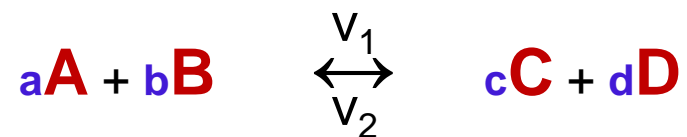
- **Molární (látková) koncentrace:** množství látky (složky) v molech rozpuštěné v jednotce objemu roztoku $c = n/V$
(m – látkové množství složky A; V - objem roztoku)
- Běžně používané jednotky: mol/l, mmol/l, μ mol/l nebo zkráceně M, mM, μ M
- Celková látková koncentrace: $c_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ M}$ roztok HCl (= látkové množství HCl přítomného ve všech formách)
- Rovnovážná látková koncentrace nedisociovaných molekul: $[\text{HCl}]$ v tomto roztoku = 0 (= látkové množství ve formě HCl) – silná kyselina je ve svém zředěném roztoku zcela disociovaná)

Vyjádření obsahu složky ve směsi – látková koncentrace



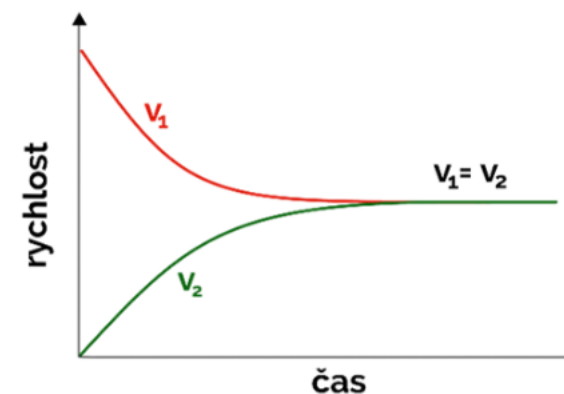
Chemická rovnováha

- Je takový stav soustavy, v němž se z makroskopického hlediska nemění její složení, i když v ní neustále probíhají chemické děje



$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathbf{C}]^c \cdot [\mathbf{D}]^d}{[\mathbf{A}]^a \cdot [\mathbf{B}]^b}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathbf{NH}_3]^2}{[\mathbf{H}_2]^3 \cdot [\mathbf{N}_2]}$$



Chemická rovnováha

- **Faktory ovlivňující posun chemické rovnováhy**
- **Vnější vlivy** (změnou koncentrace, tlaku, teploty nebo objemu vychýlíme systém z rovnováhy)
- Systém na vychýlení zareaguje a ustaví si novou rovnováhu
- **Le Chatelierův princip** popsali nezávisle na sobě německý fyzik [Karl Ferdinand Braun](#) a francouzský fyzik [Henri Louis Le Chatelier](#)

Akce	Reakce
přidání reaktantů	zvýšení koncentrace produktů
přidání produktů	zvýšení koncentrace reaktantů
snížení tlaku	zvýšení koncentrace ve směru většího počtu molů látek
zvýšení tlaku	zvýšení koncentrace ve směru menšího počtu molů látek
snížení teploty	zvýšení koncentrace látek ve směru exotermické reakce
zvýšení teploty	zvýšení koncentrace látek ve směru endotermické reakce

Chemická rovnováha

- Chování iontů závisující na množství iontů popisuje **aktivita**

$$a_i = \gamma_i c_i$$

γ_i aktivní koeficient

c_i koncentrace

$$\gamma \leq 1$$

Výpočet aktivního koeficientu z Debye-Hückelova vztahu: $-\log(\gamma) = \frac{0,51z^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$

Chemická rovnováha

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

- c_i – koncentrace daného iontu
- z_i - náboj daného iontu
- Je funkcí koncentrace (molární) a náboje iontů
- Protože iontová síla biologicky významných roztoků je relativně vysoká, je ji nutno brát v úvahu při všech výpočtech, kde se vyskytuje aktivita iontů a nespoléhat se na oblíbené konstatování, že „koncentrace látek v roztoku je nízká a místo aktivit můžeme použít koncentrace”

Chyby měření v analytické chemii



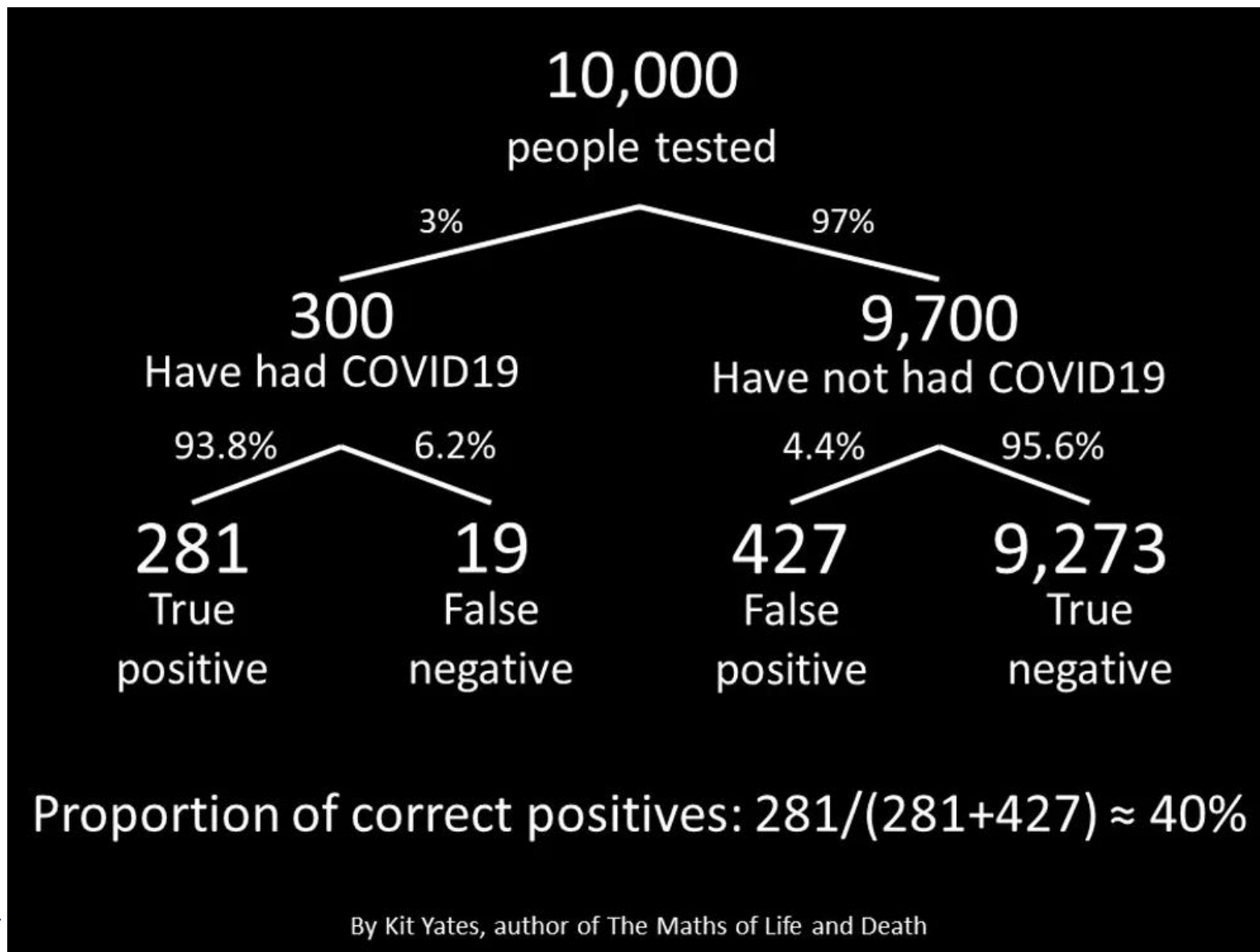
Důležité pojmy

- Chybné výsledky vedou k závažným osobním nebo celospolečenským následkům!
- Každé měření je zdrojem chyb → nejistota výsledků měření (špatně provedená kalibrace, standardizace, ...) – chyby náhodné
- Chyba v analytické chemii = rozdíl mezi naměřenou a skutečnou (pravou) nebo vztažnou hodnotou

- HRUBÉ CHYBY
- **Falešně pozitivní výsledek:** výsledek testu nesprávně ukazující pozitivní či abnormální hodnotu, i když ve skutečnosti není přítomen abnormální stav nebo onemocnění

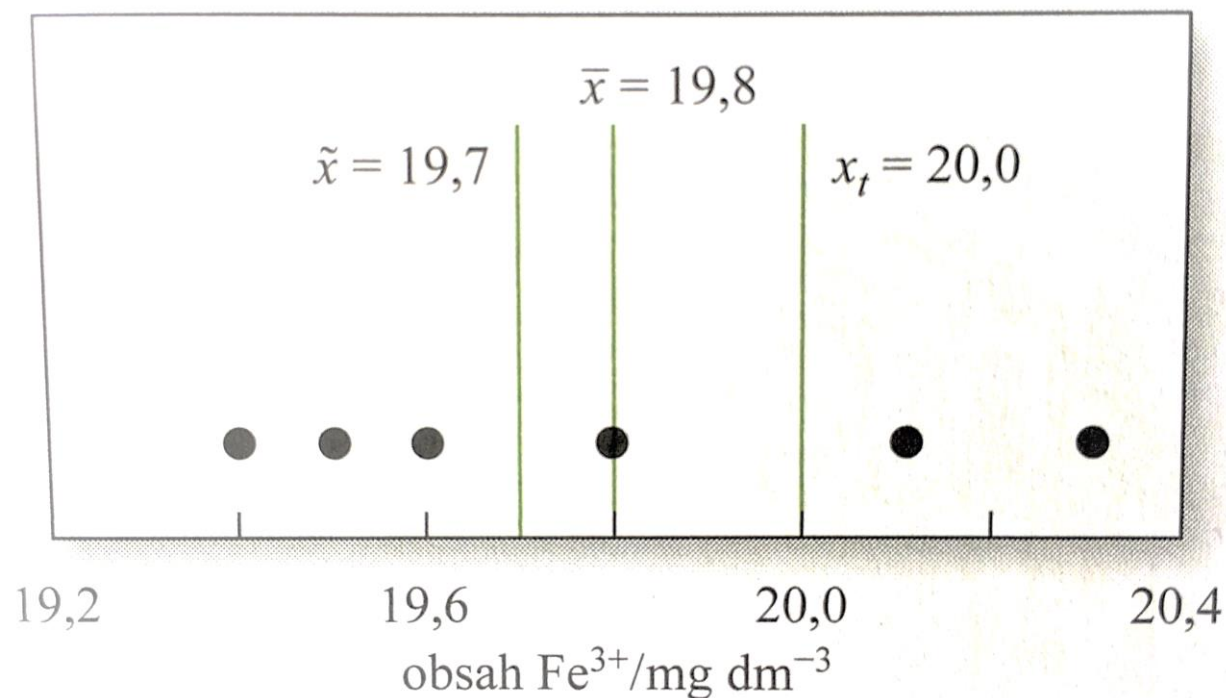
- **Falešně negativní výsledek:** výsledek testu nesprávně ukazující normální či negativní hodnotu, i když je ve skutečnosti přítomen abnormální stav nebo onemocnění

Parametry COVID testu



Vliv chyb na analytické výsledky – odhad střední hodnoty

- Př. 1: Výsledky 6x opakovaného stanovení železa (vodný roztok standardu obsahující 20,0 mg dm⁻³ železitých iontů
- Rozsah výsledků: 19,4 mg dm⁻³ až 20,3 mg dm⁻³
- Průměrná hodnota je 19,78 mg dm⁻³ ≈ 19,8 mg dm⁻³ ; medián je 19,7mg dm⁻³



Důležité pojmy – průměr a medián

- **Medián** \tilde{x} – pro odhad střední hodnoty **nepříliš početného souboru dat** opakování experimentu (méně než 7 nebo 10) **považován za robustnější než aritmetický průměr**
- **Naměřená data poskytují vždy pouze odhad „skutečné“ hodnoty**
- **Nejistota výsledků měření** = interval okolo výsledku měření, o kterém se důvodně domníváme, že s určitou pravděpodobností (např. 95 %) obsahuje skutečnou hodnotu
- **Replikáty** = opakovaná stanovení v přibližně stejných alikvotech téhož vzorku prováděna přesně stejným postupem

Jak posuzovat spolehlivost dat s absolutní jistotou?

- Analýza kontrolních vzorků známého složení a porovnání výsledků se známými obsahy složek
- Pravidelné a časté kalibrování používaných měřidel obvykle zvyšuje kvalitu výsledků
- Statistické testy



VALIDACE

ověření platnosti zvoleného analytického postupu (metody)

Aritmetický průměr a medián

– Aritmetický průměr \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

- Medián = prostřední hodnota souboru výsledků replikátů seřazených sestupně nebo vzestupně podle velikosti
- Lichý počet = prostřední hodnota podle velikosti seřazeného souboru výsledků;
- Sudý počet výsledků = průměr prostředních 2 hodnot

Důležité pojmy – průměr a medián

– Př. Vypočítejte průměr a medián pro výsledky měření

$$\bar{x} = \frac{19,4 + 19,5 + 19,6 + 19,7 + 19,8 + 20,1 + 20,3}{7} = \underline{19,78 \approx 19,8 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe}^{3+}}$$

$$\tilde{x} = \frac{19,6 + 19,8}{2} = \underline{19,7 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe}^{3+}}$$

Jak interpretovat výsledky studií?

Preciznost

- Vzájemná těsnost shody výsledků měření stejného vzorku získaných přesně stejným postupem

→ **OPAKOVATELNOST**

→ **REPRODUKOVATELNOST**

- Směrodatná odchylka (SD, často RSD), rozptyl (s^2), rozpětí (R) a variační koeficient (CV = *coefficient of variation*)

$$d_i = |x_i - \bar{x}| \quad \text{nebo} \quad d_i = |x_i - \tilde{x}|$$

Jak interpretovat výsledky studií?

Přesnost

- Blízkost výsledku měření ke skutečné nebo vztažné hodnotě
- Je vyjádřena chybou

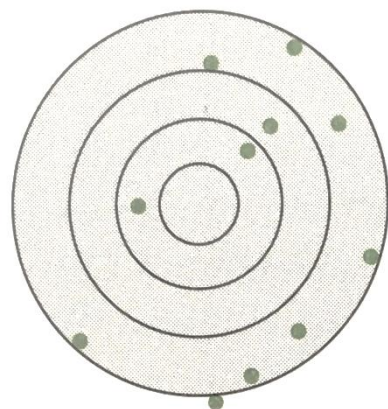
→ absolutní chyba

→ relativní chyba

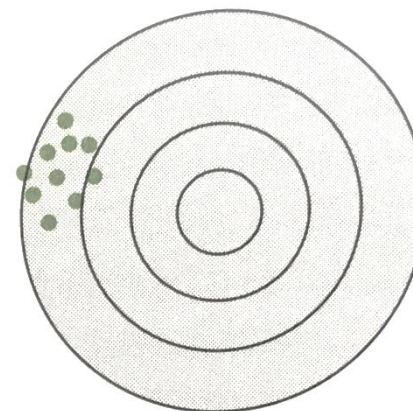
Jak interpretovat výsledky studií?

Přesnost Preciznost

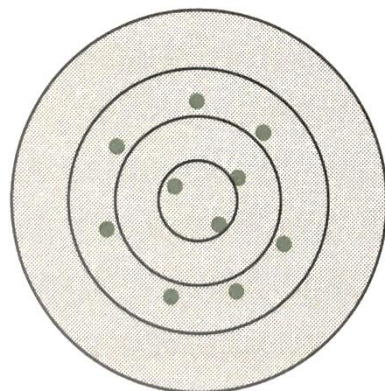
(šipkové terče)



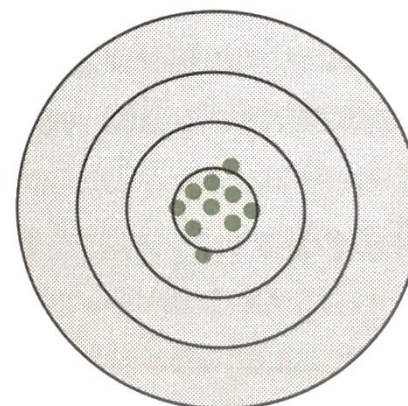
nízká přesnost, nízká preciznost



nízká přesnost, vysoká preciznost



vysoká přesnost, nízká preciznost



vysoká přesnost, vysoká preciznost

Absolutní x relativní chyba

– Absolutní chyba E (*error*) při měření veličiny x

$$E = x_i - x_t$$

x_i ... výsledky jednotlivých experimentů

x_t (true) ... vztažná hodnota měřené veličiny

Př.1: $E = -0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (od vztažné hodnota $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$)

Výsledek o hodnotě $20,1 \text{ mg dm}^{-3}$ je vychýlen o $+0,1 \text{ mg dm}^{-3}$

NUTNO ZACHOVÁVAT ZNAMÉNKO! (záporné znaménko značí, že výsledek experimentu je nižší než vztažná hodnota, plusového znaménka naopak)

Absolutní x relativní chyba

– Relativní chyba E_r – vyjadřována nejčastěji v procentech

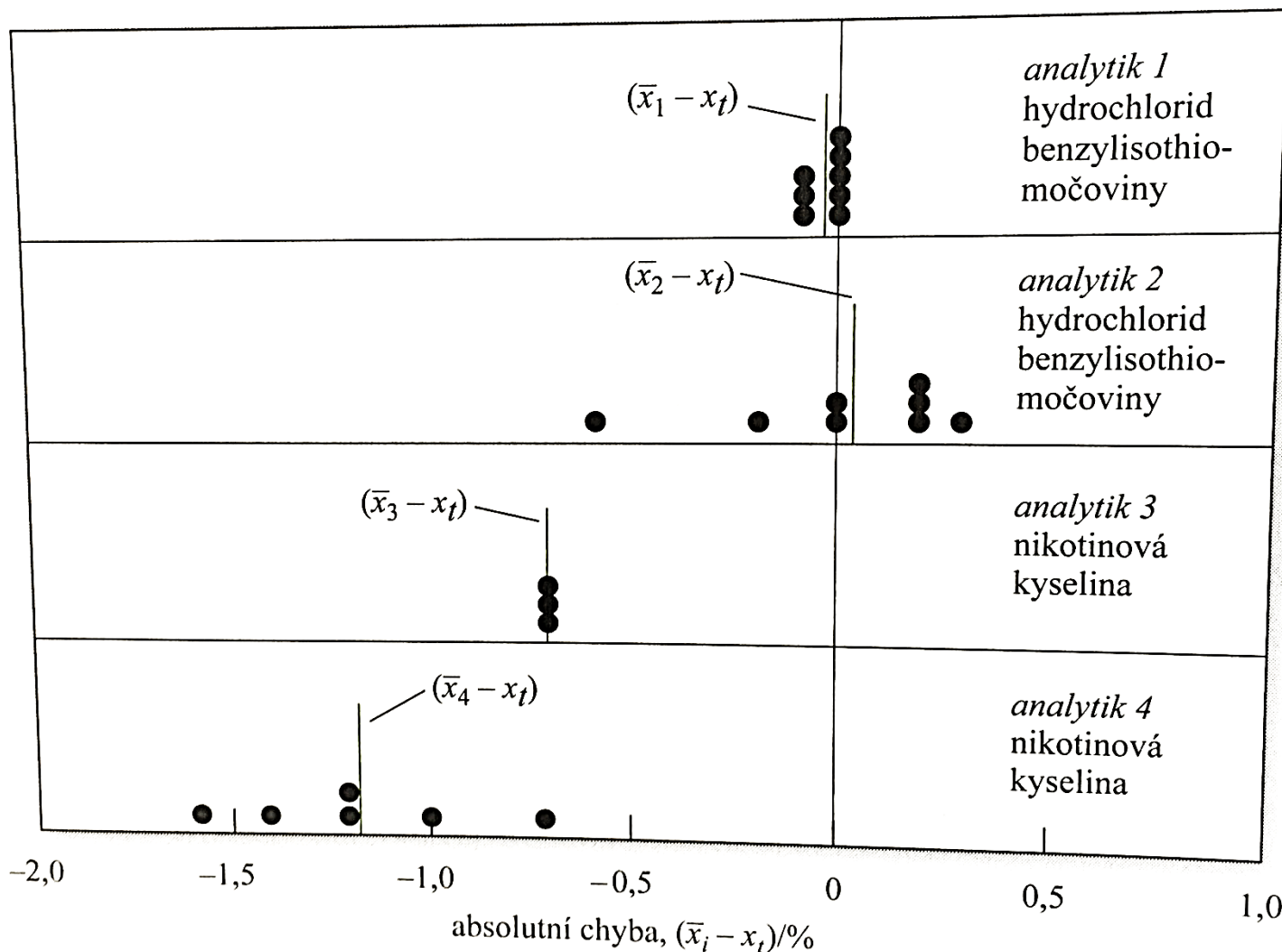
$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t}$$

$$\text{Př. 1: } E_r = \frac{19,8 - 20,0}{20,0} = -0,100 = -1,00 \%$$

Druhy chyb v experimentálních datech (výsledcích)

- Preciznost je leckdy snažší, než přesnost, protože ke stanovení přesnosti musíme znát skutečnou hodnotu, která je obvykle tím, co při analýze hledáme.
- Výsledky mohou být precizní, aniž by byly přesné.
- Výsledky mohou být přesné, aniž by byly precizní.

Druhy chyb v experimentálních datech: absolutní chyba při stanovení dusíku



tečky
absolutní chyby
výsledků replikátů
získaných 4 analytickými
chemiky

$\bar{x}-x$
absolutní průměrná
odchylka souboru výsledků
i-tého analytika od skutečné
hodnoty

Druhy chyb v experimentálních datech (výsledcích)

- **Náhodná chyba** – data jsou více nebo méně rozptýlena okolo střední hodnoty
 - odráží se v preciznosti měření
- **Systematická chyba** – střední hodnota souboru výsledku se liší od skutečné (vztažné) hodnoty
 - výsledky měření replikátů, jsou buď všechny příliš nízké, nebo příliš vysoké
- **Hrubá chyba** – pouze příležitostně
 - výsledek bude buď vysoký, nebo nízký
 - vedou k odlehlým výsledkům

Systematické chyby

- Vedou k vychýlení (*bias*) výsledků měření
- Instrumentální chyby (zdrojem měřící zařízení) - pomáhá kalibrace
- Chyby metody nebo postupu analýzy (neideální chemické nebo fyzikální chování reagensů)
- Chyby ve vlastní metodě lze často odhalit jen obtížně – nejzávažnějším druhem chyb
- Lidské chyby (předpojatost, nedokonalost)

- Konstantní (neměnné) systematické chyby
- Úměrné systematické chyby (proporcionální, závislé na velikosti hodnoty)

Příklad k řešení

– Opakovaným stanovením olova ve vzorku byly získány tyto výsledky (v mg dm⁻³):
0,752; 0,756; 0,752; 0,751; 0,760.

Vypočítejte průměr a odhad směrodatné odchylky tohoto souboru výsledků.

Vzorek	x_i	x_i^2
1	0,752	0,565 504
2	0,756	0,571 536
3	0,752	0,565 504
4	0,751	0,564 001
5	0,760	0,577 600
	$\Sigma x_i = 3,771$	$\Sigma x_i^2 = 2,844 145$

Příklad k řešení

$$\bar{x} = \frac{\sum X_i}{N} = \frac{3,771}{5} = 0,7542 \doteq 0,754 \text{ mg dm}^{-3}$$

průměr

$$\frac{(\sum X_i)^2}{N} = \frac{(3,771)^2}{5} = \frac{14,220441}{5} = 2,8440882$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2 / N}{N - 1}}$$

$$S = \frac{2,844145 - 2,8440882}{5 - 1}$$

$$s = \frac{0,0000568}{4} = 0,00377 \doteq 0,004 \text{ mg dm}^{-3}$$

odhad směrodatné odchylky

$$R = 0,760 - 0,751 = 0,009 \text{ mg dm}^{-3}$$

rozpětí

$$s^2 = (0,0038)^2 = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

rozptyl

Příklad

- Pacientům trpícím cukrovkou se musí denně sledovat hladina glukosy v krvi. V různých měsících byly u pacienta s mírně zvýšenou hladinou glukosy stanoveny koncentrace glukosy. Pacient byl převeden na stravu s nízkým obsahem cukru, aby se jeho hladina glukosy snížila. Při sledování účinnosti diety byly naměřené hladiny glukosy v krvi uvedené v tabulce. Z nich vypočítejte odhad směrodatné odchylky dané metody sdružováním výsledků všech 24 měření.

$$s_{\text{sdruž}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t}}$$

Měsíc	Obsah glukosy mg dm^{-3}	Průměrný obsah glukosy mg dm^{-3}	Součet druhých mocnin odchylek od průměru	Směrodatná odchylka výběru mg dm^{-3}
1	1 108; 1 122; 1 075; 1 099; 1 115; 1 083; 1 100	1 100,3	1 687,43	16,8
2	992; 975; 1 022; 1 001; 991	996,2	1 182,80	17,2
3	788; 805; 779; 822; 800	798,8	1 086,80	16,5
4	799; 745; 750; 774; 777; 800; 758	771,9	2 950,86	22,2

součet druhých mocnin odchylek = 6 907,89

Řešení:

Pro první měsíc byl součet druhých mocnin odchylek od průměru počítán takto:

$$\begin{aligned} & (1\ 108 - 1\ 100,3)^2 + (1\ 122 - 1\ 100,3)^2 + (1\ 075 - 1\ 100,3)^2 + \\ & + (1\ 099 - 1\ 100,3)^2 + (1\ 115 - 1\ 100,3)^2 + \\ & + (1\ 083 - 1\ 100,3)^2 + (1\ 100 - 1\ 100,3)^2 = 1\ 687,43 \end{aligned}$$

Ostatní součty čtverců byly získány podobně. Odhad směrodatné odchylky metody je potom

$$s_{\text{sduz}} = \sqrt{\frac{6\ 907,89}{24-4}} = 18,58 \doteq 19\ \text{mg dm}^{-3}$$

ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH

Klasifikace roztoků elektrolytů

- Elektrolyty = látky, které po rozpuštění ve vodě (nebo v některém jiném rozpouštědle) tvoří ionty → vznikl roztok schopen vést elektrický proud
- Silné elektrolyty – úplně disociovaný (H_2SO_4 , KOH , NaCl)
- Slabé elektrolyty – nepovede elektrický proud tak dobře jako roztok obsahující stejnou koncentraci silného elektrolytu (organické kyseliny a zásady, $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$)

Klasifikace roztoků elektrolytů

Silné elektrolyty

anorganické kyseliny:

HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 *) , HCl , HI , HBr ,
 HClO_3 , HBrO_3

hydroxidy alkalických kovů a kovů
alkalických zemin

většina solí

Slabé elektrolyty

většina anorganických kyselin, včetně H_2CO_3 ,
 H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_2S , H_2SO_3

organické kyseliny

amoniak a většina organických zásad

halogenidy, kyanidy a thiokyanatany

rtuťnaté, kademnaté, zinečnaté



Acidobazické rovnováhy

– Teorie kyselin a zásad

– Arrheniova teorie (1887):

Kyseliny

Disociace ve vodném prostředí



Zásady

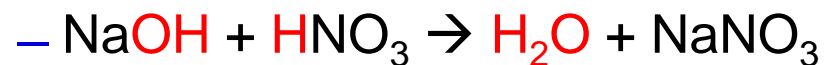
Disociace ve vodném prostředí



Acidobazické rovnováhy

- Neutralizace

- Zásady uvolňují OH^- , kyseliny H^+ (ve vodě vzniká H_3O^+)



Acidobazické rovnováhy

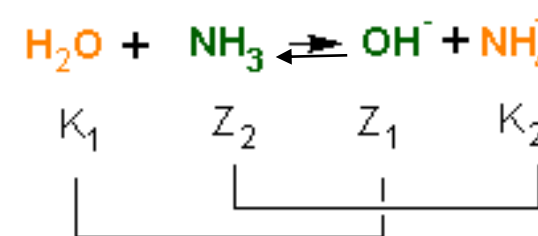
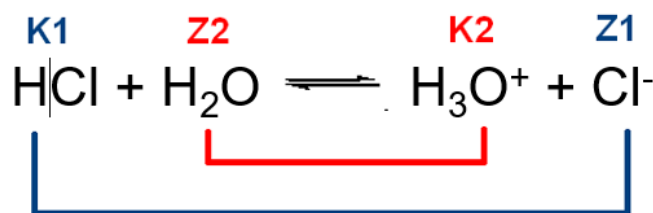
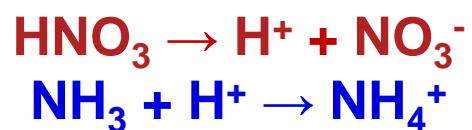
- Teorie kyselin a zásad
- Brønsted – Lowry teorie: (1923)
- Kyselina – částice odštěpující proton
- Zásada – částice vázající proton



Johannes Nicolaus Brønsted



Thomas Martin Lowry

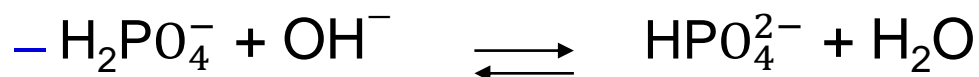
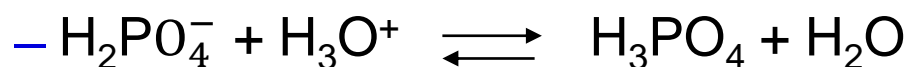


kyselina₁ \rightleftharpoons zásada₁ + proton
 zásada₂ + proton \rightleftharpoons kyselina₂

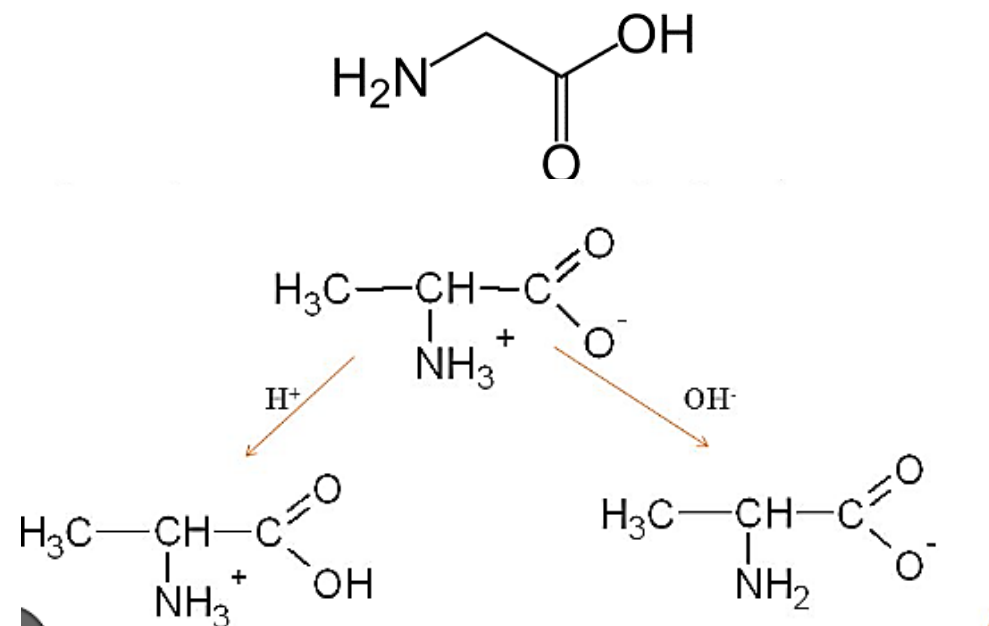
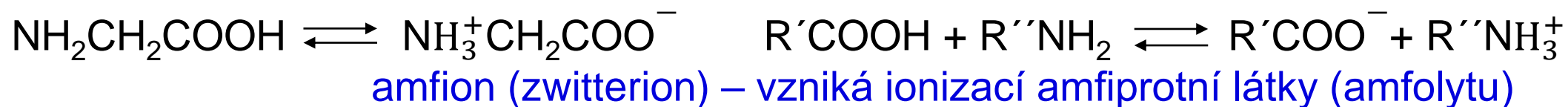
Konjugované páry = donor + akceptor

Acidobazické rovnováhy

- Amfiprotní částice
- Částice vykazující kyselé i zásadité chování



- Důležitou skupinou jednoduché aminokyseliny (2 funkční skupiny)
→ AMFOLYTY



Acidobazické rovnováhy

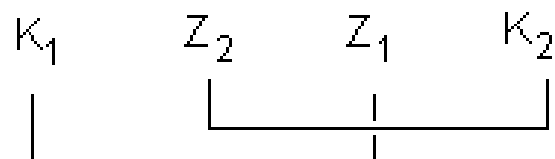
- Amfiprotní rozpouštědla
- V závislosti na rozpuštěné látce může vystupovat jako kyselina nebo jako zásada
- Voda, methanol, ethanol, bezvodá kyselina octová

- $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons ?$

- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons ?$

Acidobazické rovnováhy

– Autoprotolýza (autoionizace) vody



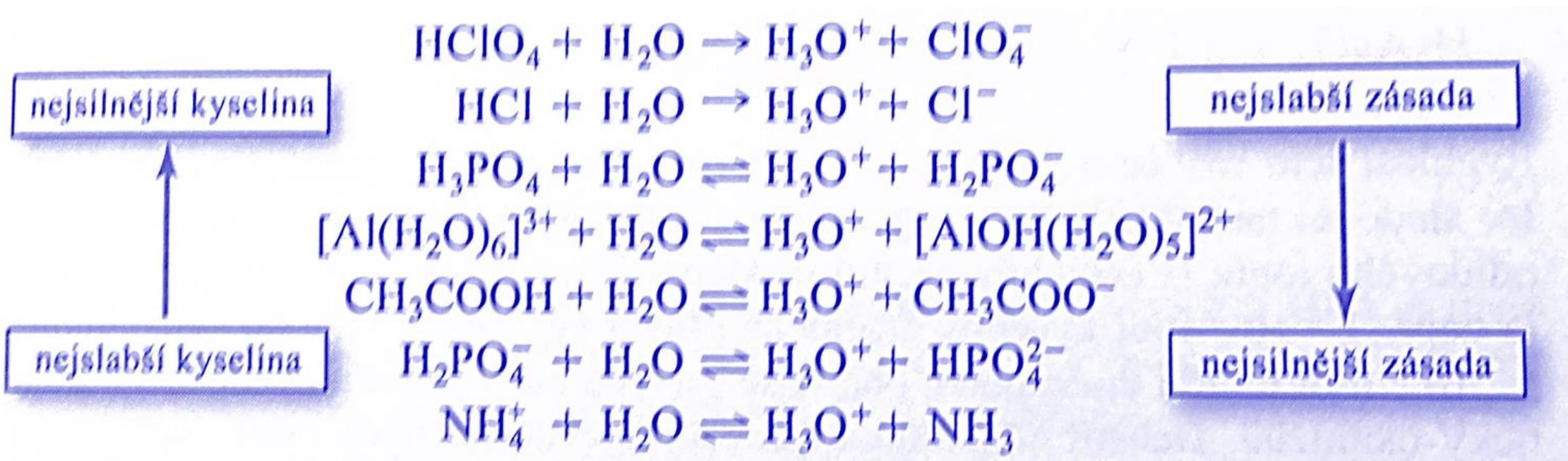
KONJUGOVANÉ PÁRY

$$K_V = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [10^{-7}] \cdot [10^{-7}] = [10^{-7}]^2 = 10^{-14}$$

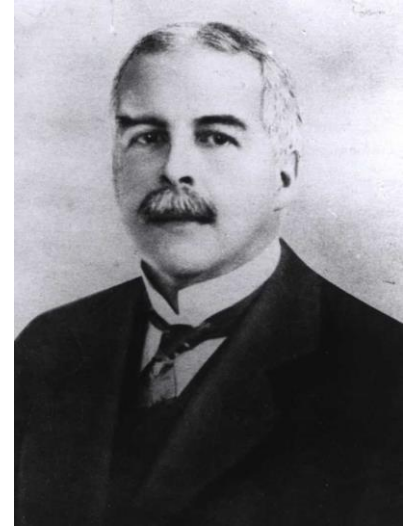
Koncentrace obou iontů je při teplotě 25 °C a tlaku 100 kPa 10^{-7} mol dm⁻³

Acidobazické rovnováhy

– Síla kyselin a zásad

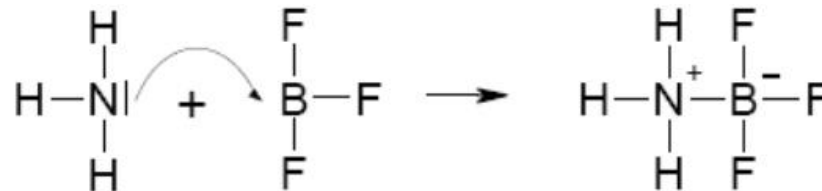
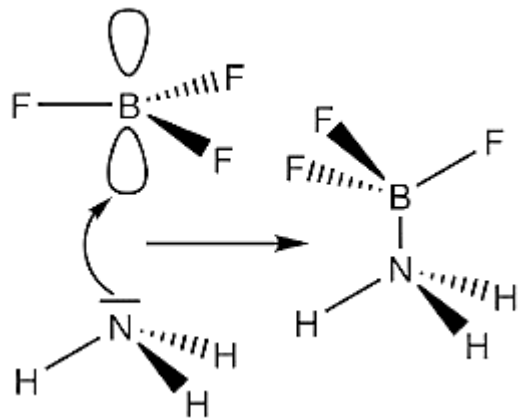


Diferencující (bezvodá kyselina octová) a nivelizující rozpouštědlo (voda)

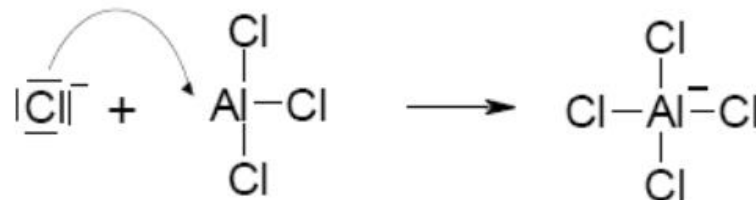


Acidobazické rovnováhy

- Teorie kyselin a zásad
- Lewisova teorie (1938):
- Kyselina = látka s volným valenčním orbitalem (elektrofil)
- Zásada = látka s volnými valenčními elektrony (nukleofil)
- Při obecném pojetí acidobazicity - vznik koordinačně-kovalentní vazby
 - reakce Lewisovy kyseliny (centrální atom) s Lewisovou bází (ligand)



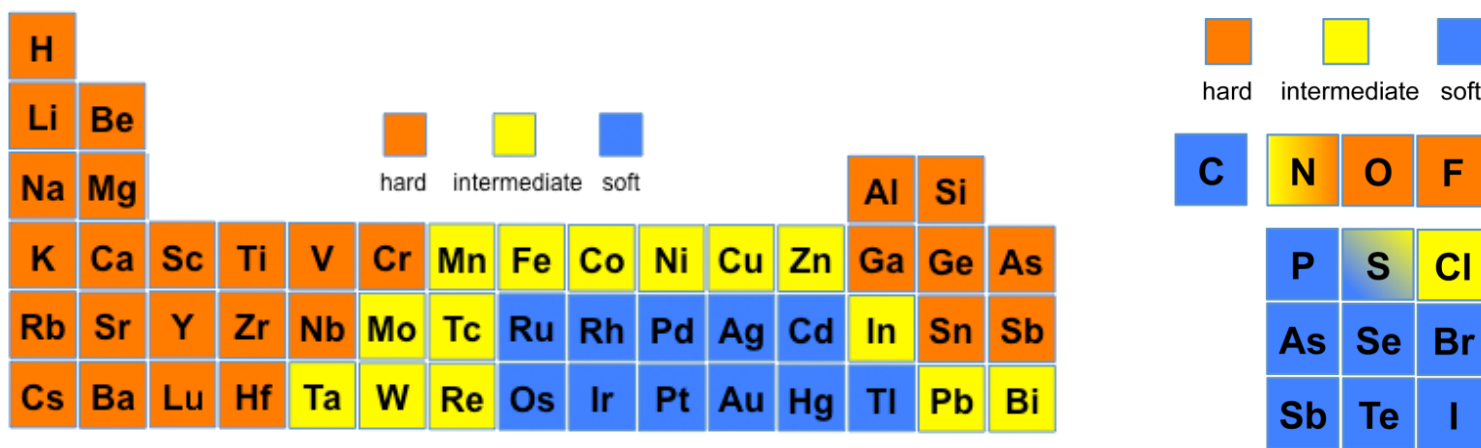
báze + kyselina = produkt
donor + akceptor
nukleofil + elektrofil



báze + kyselina = produkt
donor + akceptor
nukleofil + elektrofil

Acidobazické rovnováhy

- Teorie kyselin a zásad
- Pearsonův koncept kyselin a zásad = „hard and soft (Lewis) acids and bases“ (1963)
- Vysvětlení stability chemických sloučenin, rozpustnosti nebo reakčních mechanismů
- „Tvrdý“ = částice je malá, má vysoký náboj a je slabě polarizovatelná
- "Měkký" = částice má velký poloměr, malý náboj a velkou polarizaci



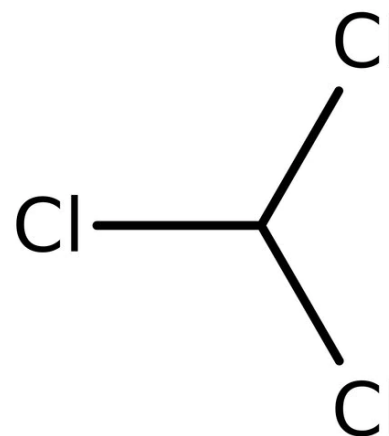
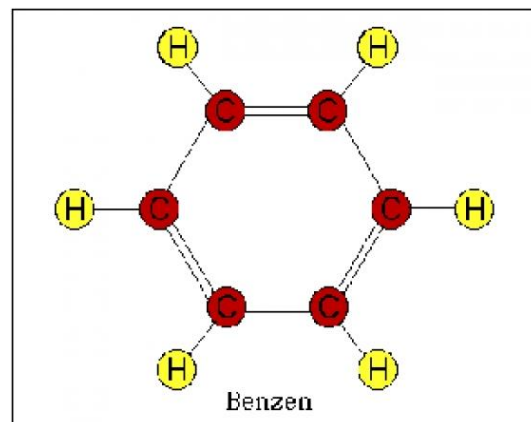
Acidobazická rovnováha

Rozpouštědla dle afinity k protonům:

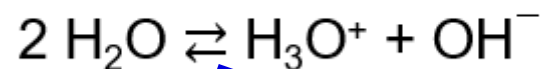
Amfiprotní (protická) – vyrovnaná (H_2O), protofilní (amoniak, aminy), protogenní (kyselina octová)

Aprotogenní - pyridin, ethery

Aprotická (inertní) - benzen, hexan



Disociační konstanta a autoprotolýza vody



$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

iontový součin vody (*ion-product constant for water*)

$$K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

Umožňuje snadné výpočty koncentrací hydroxoniového kationtu a hydroxidového aniontu ve vodných roztocích

Teplota / °C	K_w
0	$0,144 \cdot 10^{-14}$
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$
50	$5,47 \cdot 10^{-14}$
75	$19,9 \cdot 10^{-14}$
100	$49 \cdot 10^{-14}$

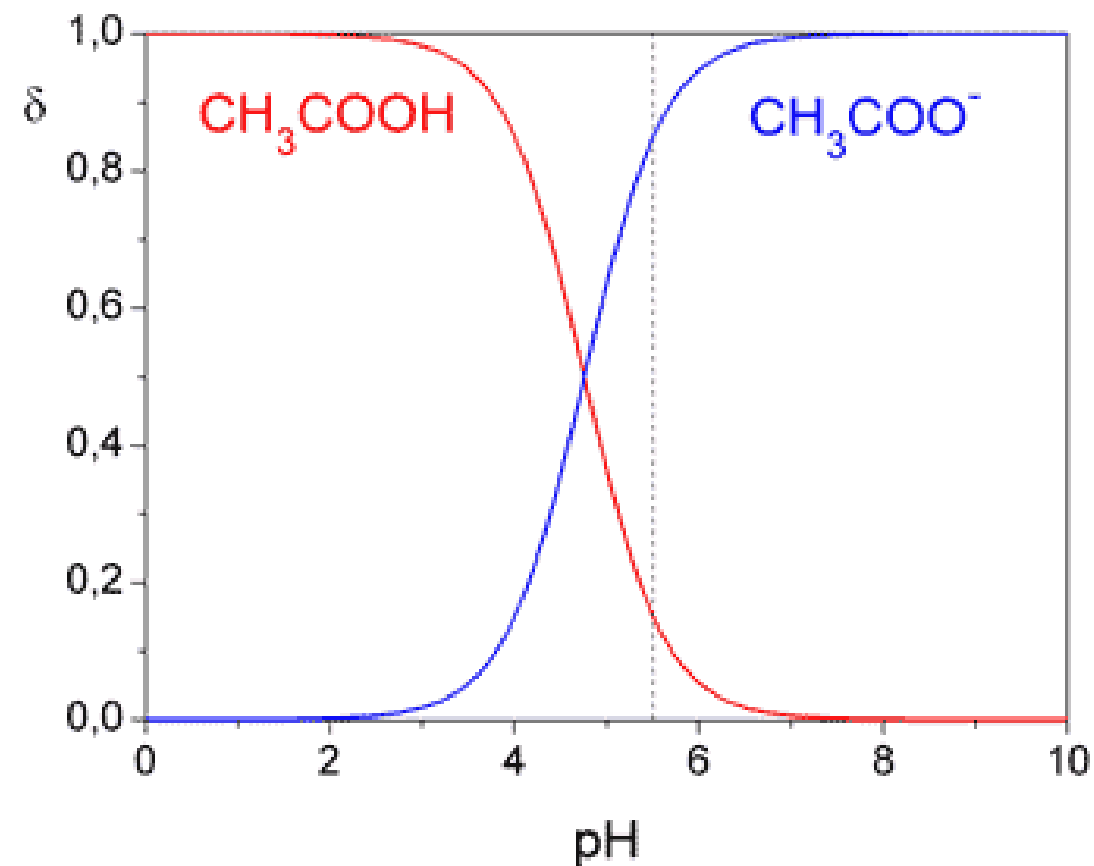
Druhy rovnovážných konstant v analytické chemie

Druh rovnováhy	Název a symbol rovnovážné konstanty	Typický příklad	Vyjádření rovnovážné konstanty
disociace vody (autoprotolýza)	iontový součin vody K_w	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
heterogenní rovnováha mezi málo rozpustnou látkou a jejími ionty v nasyceném roztoku	součin rozpustnosti K_s	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
disociace slabé kyseliny nebo zásady	disociační konstanta K_a nebo K_b	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$
vznik komplexního iontu	konstanta stability β_n	$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$
oxidačně-redukční rovnováha	K_{redox}	$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$
distribuce látky mezi dvě nemísitelná rozpouštědla	rozdělovací koeficient K_d	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{org})$	$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$

Distribuční diagramy

- Distribuční koeficient
- c_{HA} ..celková analytická koncentrace

$$\delta_{HA} = \frac{[HA]}{[c_{HA}]}$$



Příklad

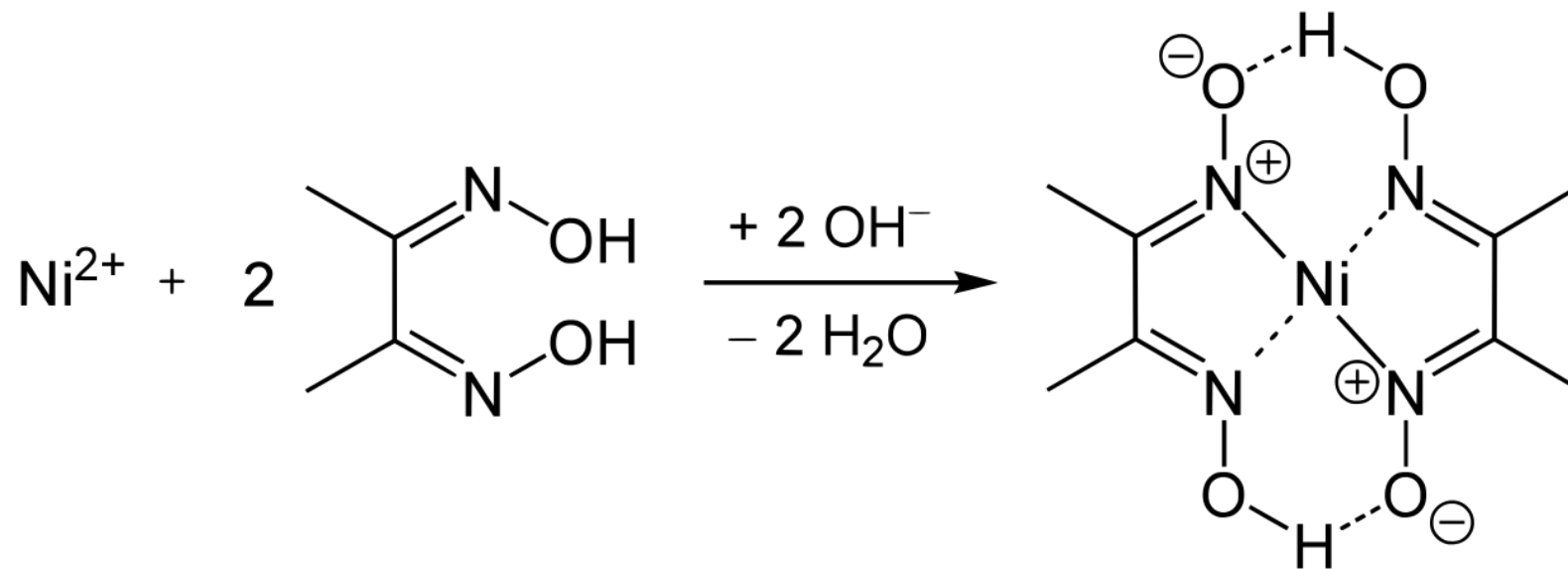
- Smícháme-li 10 ml 0,5 M HCl, 15 ml 0,2 M H₂SO₄ a konečně 11 ml 1 M NaOH, bude tento roztok alkalický, nebo kyselý? Svou odpověď zdůvodněte. Objemové kontrakce zanedbejte.
- [H⁺: 11 mmol; OH⁻: 11 mmol, roztok bude neutrální]

Komplexotvorné rovnováhy

- Komplexní (koordinační) sloučenina
- Centrální atom
- Ligand
- Koordinační vazba
- Cheláty
- Komplexy **labilní a inertní** – na základě kinetiky děje

- Rychlá reakce (rovnováha se ustanovuje rychle) pomalá reakce
- **Stabilní** komplexy – na základě termodynamiky (obtížně se rozkládá, může vznikat rychle i pomalu)
- Jednojaderné a vícejaderné komplexy

Komplexotvorné rovnováhy



Komplexotvorné rovnováhy

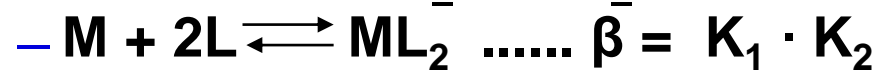
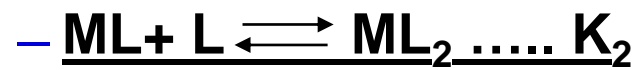
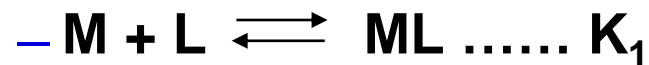
- Reaktivita centrálního atomu (vliv elektronového uspořádání, elektrostatických parametrů a elektronegativity)
- Reaktivita ligandu (struktura ligandu, charakter donorového atomu aj.)

- Jaký má být komplex z analytického hlediska?
- Z analytického hlediska je důležité, aby komplex byl **stabilní a labilní**.

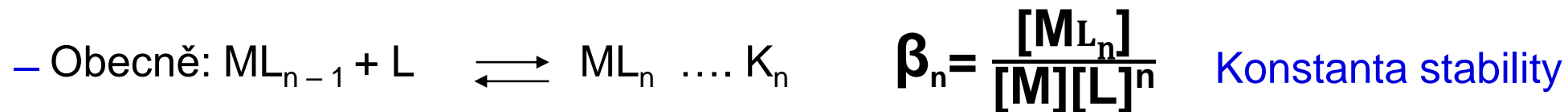
Komplexotvorné rovnováhy



– Stupňovitá tvorba komplexu



$$\beta = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Konstanta stability

Komplexotvorné rovnováhy

- Tvorba dalších (vedlejších) rovnováh
- Vedlejší rovnováhy kationtu (vznik komplexů s aniontem pufru, hydrolyza kationtu, maskující činidla, ...)
- Vedlejší reakce ligandu (uplatnění protolytických rovnováh ...)



podmíněná konstanta stability



$$\beta'_n = \frac{[ML'_n]}{[M'][L']^n}$$

Příklady využití komplexotvorných rovnováh v ACH

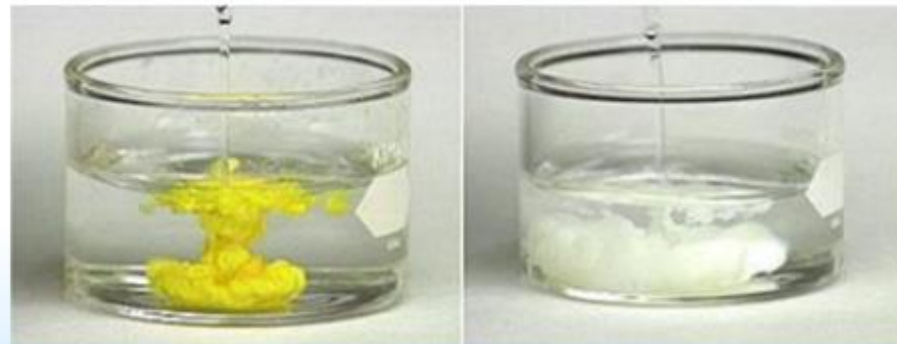
1. Kvalitativní analýza: důkazy kovů (reakce centrálního atomu s ligandem za vzniku komplexu), maskování
2. Kvantitativní analýza: titrace (např. chelatometrie)

Rovnováhy za vzniku sraženin

- Srážení = vylučování málo rozpustné látky (sraženiny) přidavkem srážecího činidla
- Mechanismus – podvojná záměna (kombinace iontů \longrightarrow málo rozpustný produkt)
- **Využití:** kvalitativní analýza, odměrná analýza (argentometrie), vážková analýza - k důkazu či stanovení složky ve formě sraženiny)
- Oddělování směsí složek analyzované směsi před jejich důkazem (od matrice)
- Koprecipitace (spolusrážení)
- Turbidimetrie a nefelometrie
- Při srážení sledujeme dokonalost vyloučení analytu z roztoku a další vlastnosti sraženiny

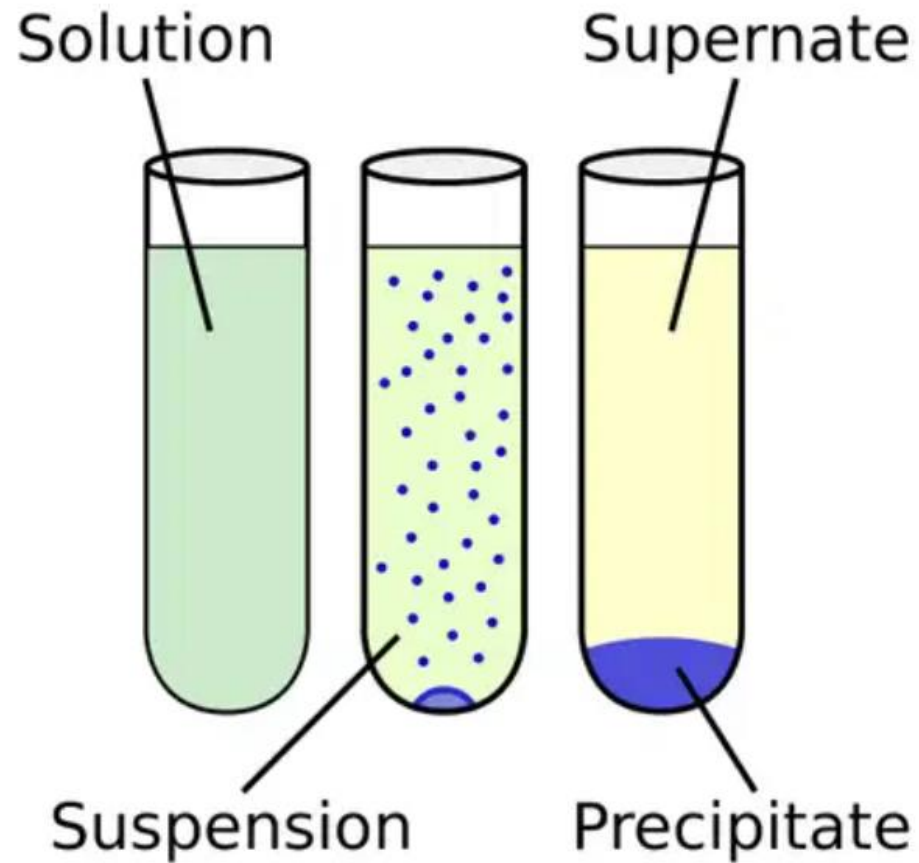


Charakteristické
zbarvení sraženin

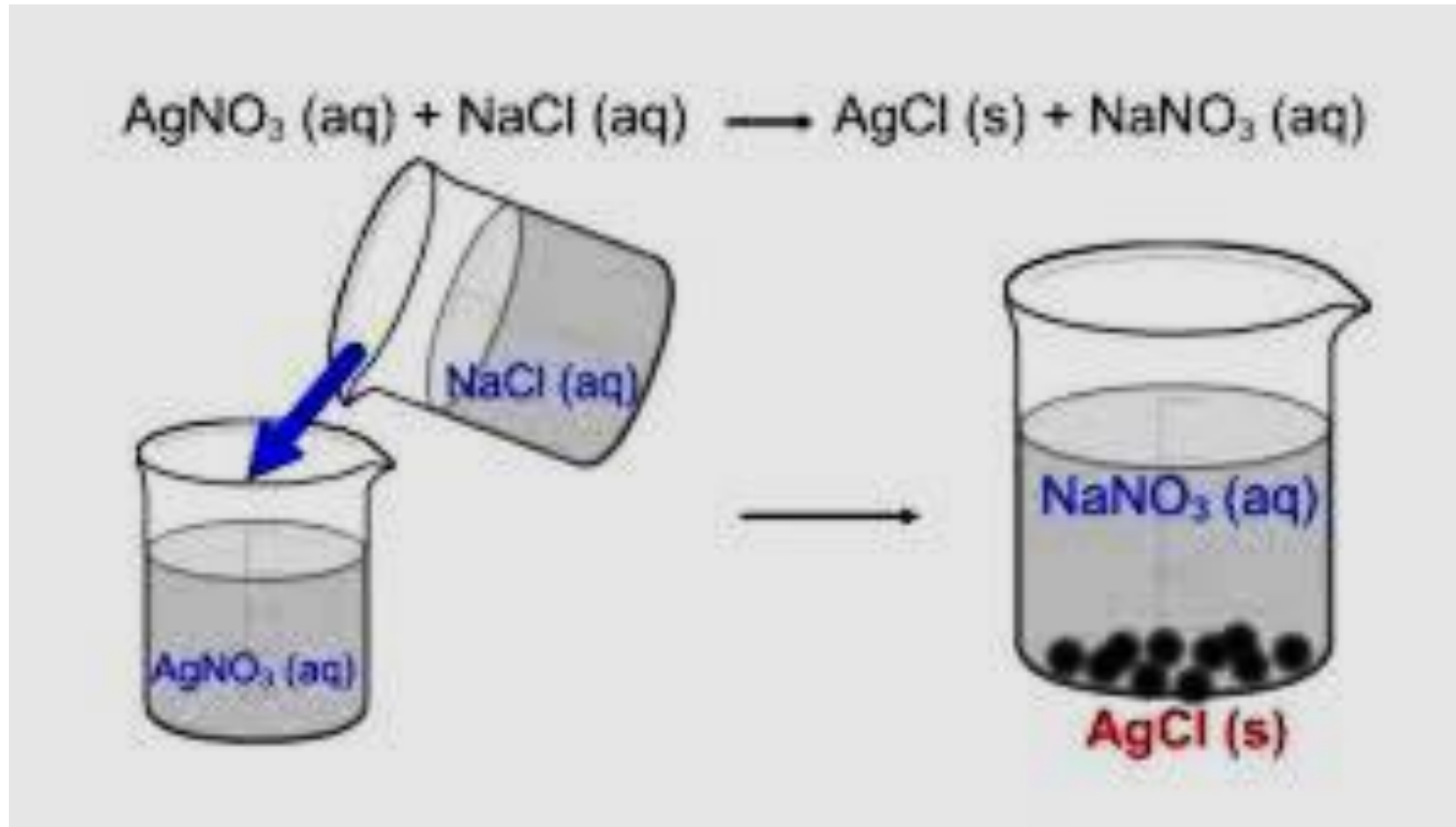


Rovnováhy za vzniku sraženin

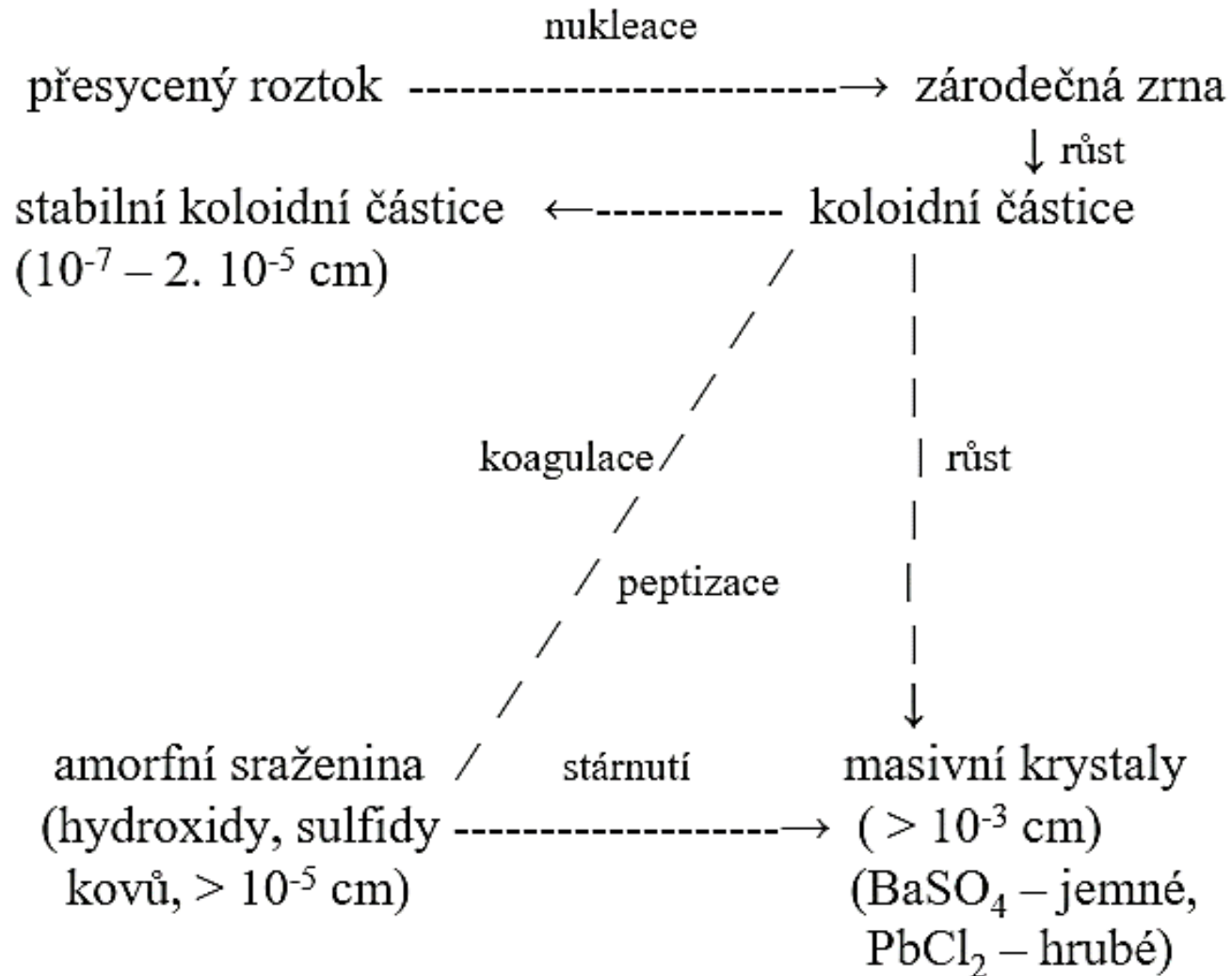
schéma srážení



Rovnováhy za vzniku sraženin

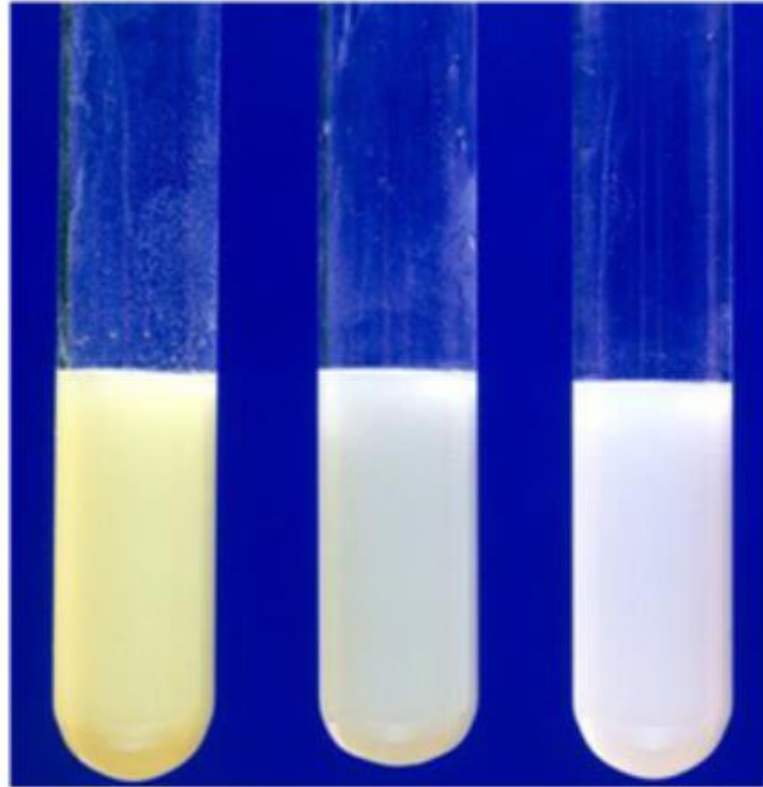


Rovnováhy za vzniku sraženin

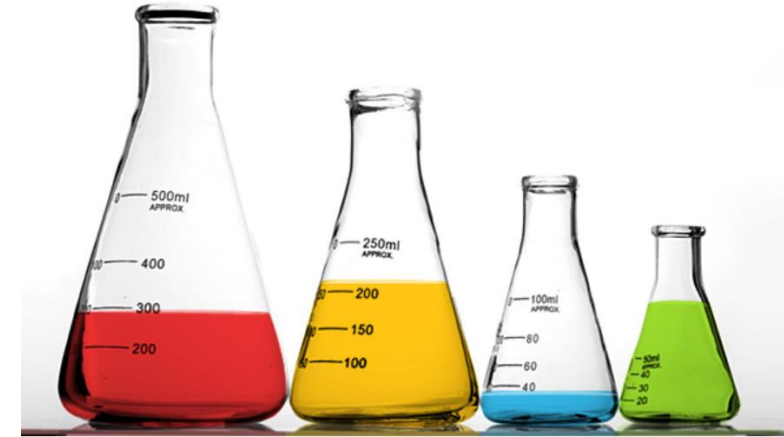


Mechanismus vzniku sraženin

- 3 stádia:
- Nukleace
- Růst sraženiny
- Zrání sraženiny



Zleva sraženiny: AgI, AgBr a AgCl



Vznik sraženiny BaSO_4

Mechanismus vzniku sraženin – nukleace

- První stadium
- Vznik krystalizačních (zárodečných) center jádra sraženin, tzv. nuklea
- Velikost částic 10^{-7} do 10^{-5}
- **Homogenní** (překročení kritického stupně přesycení) x **heterogenní**
- Vliv přesycení a rychlosti srážení na velikosti částic sraženiny
- Cílená (očkovaná)
- Nechtěná (míchadlo, stěny krystalizátoru, aj.)

Kritický stupeň přesycení

= poměr součinů aktivit reagujících iontů v okamžiku počátku tvorby tuhé fáze k součinu rozpustnosti sraženiny



Sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Sraženina PbCrO_4

Mechanismus vzniku sraženin – růst

- Připojování dalších částic ke vzniklému zárodku → vznik krystalické nebo amorfní sraženiny
- Ion musí ztratit část své kinetické energie a adsorbovat se na povrchu částice sraženiny



Sraženina PbS

PbI₂ „zlatý déšť“



Mechanismus vzniku sraženin – zrání sraženin

- Změny sraženiny, která je v kontaktu s matečným roztokem
- Postupně se mění řada vlastností, jako struktura, stechiometrické složení a rozpustnost (rekrytalizace, přeměna malých a nedokonalých částic na velké, přeměna metastabilních modifikací na stabilní, dehydratace, polymerace, ...)
- Může trvat několik minut, ale také několik let
- Pro analytické účely jsou žádoucí sraženiny krystalické

Znečištění sráženin

- Během srážení (spolusrážení neboli koprecipitace)
- Dodatečné (indukované) srážení

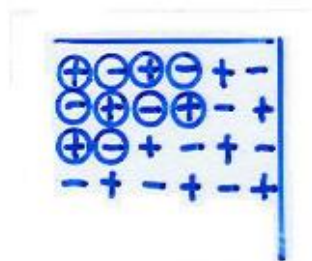
- Spolusrážení
- Tvorba směsných krystalů
- Adsorpce
- Okluze
- Inkluze

Znečištění sraženin – tvorba směsných krystalů

- Původní částice částečně nahrazeny jinými složkami (izomorfie)
- U iontových sloučenin – stejný poměr velikosti náboje k poloměru iontu
- Vzájemné zastupování iontů v krystalové mřížce
- Izomorfní sloučeniny $\text{BaSO}_4 - \text{PbSO}_4$



mozaika



$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – bílý

v přítomnosti Co – Co vstupuje na místo Zn

- směsné krystaly $\text{Zn,Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ - modré

- ostrůvky jednotlivých složek

(sloučenin lišících se nábojem iontů)

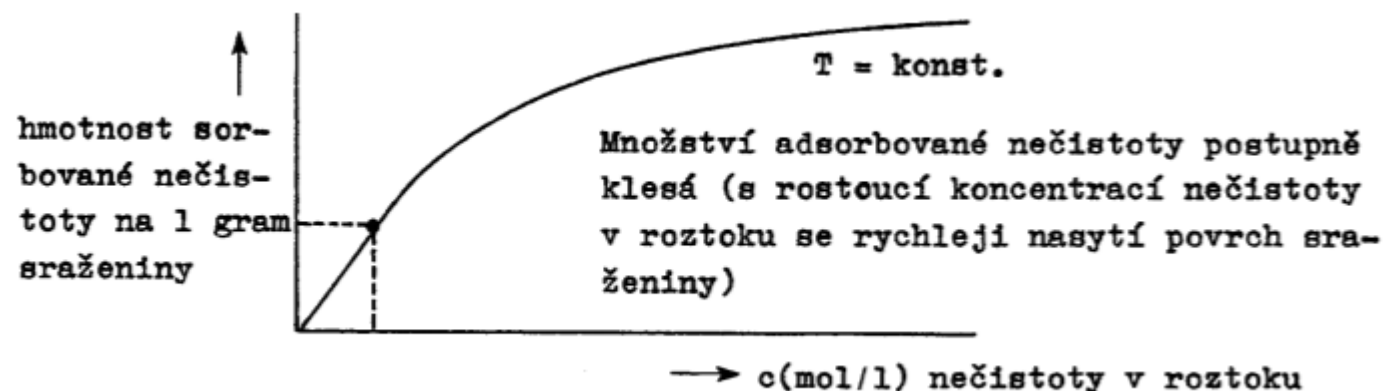
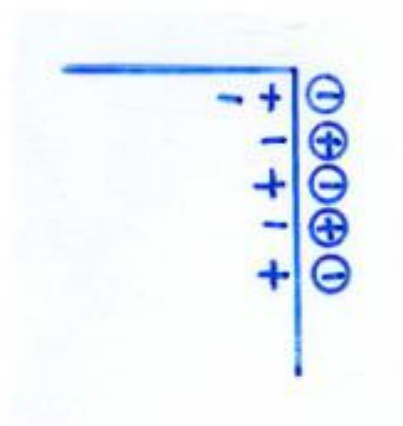
$\text{BaSO}_4 - \text{KMnO}_4$

$\text{BaSO}_4 - \text{KClO}_4$

Znečištění sraženin – adsorpce

- Zachycení nečistot na povrchu částic sraženiny
- Větší znečištění u sraženin s větším povrchem
- Van der Waalsovy síly
- Povrch adsorbentu – tvorba monomolekulární vrstvy adsorbátu
- Freundlichova adsorpční izoterma
- Promývání a zrání sraženin

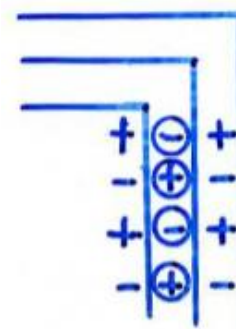
$$x = K \cdot c^{1/n} \quad (T = \text{konst.})$$



Znečištění sraženin – okluze a inkluze

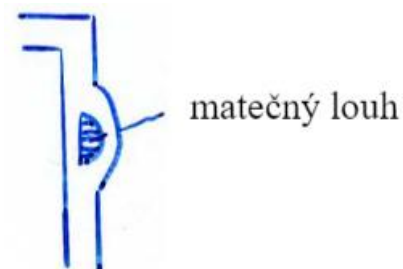
– Okluze

- Mechanické strhávání cizích iontů na povrch částice a jejich překrytí další vrstvou tuhé fáze
- Značná při rychlém srážení nadbytkem činidla
- Zrání sraženiny, opakovaným srážením



– Inkluze

- Mechanické uzavírání matečného roztoku do dutin v krystalech při rychlém srážení z koncentrovaných roztoků
- Přesrážením ze zředěnějších roztoků



Znečištění sraženin – dodatečné srážení

- Ponechání vyloučené sraženiny v matečném roztoku – po určité době vyloučení další málo rozpustné látky
- Adsorpce iontů srážedla na povrchu sedimentu způsobuje vznik oblasti silného přesycení
- Příklad: dodatečné srážení ZnS do HgS v kyselém prostředí
- Okamžité odfiltrování sraženiny

Znečištění sraženin

- Jak tomu zabránit?
- Zmenšením povrchu sraženin
- Volbou vhodného srážedla
- Regulací pH
- Maskováním cizích iontů
- Opakovaným srážením

Srážecí rovnováhy

– Obecně



– Rovnováhu charakterizuje termodynamická rovnovážná konstanta

$$(K_S)_{\text{term}} = \frac{a^m(M^{n+}) \cdot a^n(A^{m-})}{a(M_m A_n)}$$

která se zjednoduší za předpokladu jednotkové aktivity tuhé fáze na

$$(K_S)_{\text{term}} = a^m(M^{n+}) \cdot a^n(A^{m-})$$

jako **termodynamický součin rozpustnosti** látky $M_m A_n$
pro určitou teplotu v nasyceném roztoku, který je v rovnováze s pevnou fází.

Srážecí rovnováhy

– Pro velmi nízké koncentrace lze aktivity nahradit koncentracemi

$$(K_S)_c = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

– $(K_S)_c$ = koncentrační nebo stechiometrický součin rozpustnosti látky $M_m A_n$
pro určitou teplotu a iontovou sílu I roztoku

a) je-li $(K_S)_c > [M]^m \cdot [A]^n$:

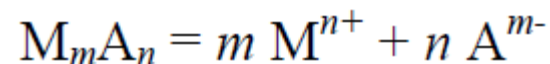
b) je-li $(K_S)_c < [M]^m \cdot [A]^n$: $\longrightarrow (K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n$

– Čím menší hodnota K_S (tedy čím vyšší hodnota pK_S), tím je sraženina méně rozpustná

– V tabulkách bývá spíše často uváděn logaritmický tvar pK_S (výpočet molární rozpustnosti)

Rozpustnost sraženin

- Udává koncentraci rozpuštěné látky za vzniku nasyceného roztoku (pro danou látku v daném rozpouštědle)
- Molární rozpustnost c látky M_mA_n (počet molů rozpuštěných v 1 litru roztoku)



$$[M] = m \cdot c \quad \text{a} \quad [A] = n \cdot c$$

Dosazením do součinu rozpustnosti

$$(K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n = (m \cdot c)^m \cdot (n \cdot c)^n = m^m \cdot n^n \cdot c^{m+n}$$

a molární rozpustnost látky M_mA_n :

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{(K_S)_c}{m^m \cdot n^n}}$$

Součiny rozpustnosti vybraných
málo rozpustných sloučenin

Sloučenina	Součin rozpustnosti (pK_s)
AgCl	9,75
AgBr	11,31
AgI	16,08
Al(OH) ₃	32,43
BaCO ₃	8,29
BaSO ₄	9,96
CaCO ₃	8,35
CaSO ₄	5,04
CdS	26,1
Fe(OH) ₃	39,43
FeS	17,2
HgS	51,8
PbI ₂	8,15
PbS	26,6
PbSO ₄	7,82

Rozpustnost sraženin a její ovlivňování

- Vliv iontové síly
- Vliv nadbytku vlastních iontů – snížení koncentrace druhého iontu
- Vliv vedlejších rovnováh (podmíněný součin rozpustnosti)
- Vedlejší rovnováhy kationtu (protolytické, komplexotvorné rovnováhy)
- Maskování
- Vedlejší rovnováhy aniontu

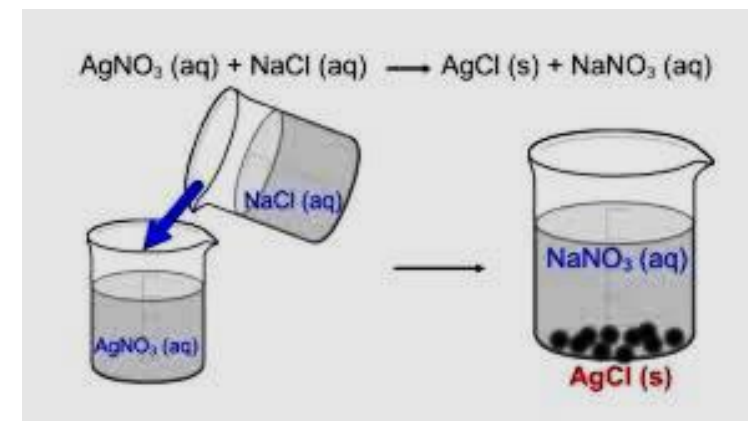
Rozpustnost sraženin a její ovlivňování

- V roztoku v rovnováze ionty M^{n+} a X^{m-}
- Množství iontů X^{m-} a M^{n+} nutné pro vysrážení

$$[M^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{K_s}{[X^{m-}]^n}} \quad [X^{m-}] = \sqrt[n]{\frac{K_s}{[M^{n+}]^m}}$$

- Srážení roztoků halogenidů dusičnanem stříbrným

$K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ $[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$	$K_s(\text{AgBr}) = 4,9 \cdot 10^{-12}$ $[\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}} = 2,21 \cdot 10^{-6}$	$K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ $[\text{Ag}^+]_{\text{AgI}} = 9,1 \cdot 10^{-9}$
<i>nejvíce rozpustný</i> <i>vylučuje se poslední</i>		<i>nejméně rozpustný</i> <i>vylučuje se první</i>
<i>všechen AgNO_3 se spotřebuje na AgCl</i>	<i>všechen AgNO_3 se spotřebuje na AgBr</i>	<i>všechen AgNO_3 se spotřebuje na AgI</i>




























Příklady využití srážecích rovnováh v ACH

- Vzájemná separace složek systému
- Důkaz přítomnosti složek ve vzorku
- Vážkové stanovení analytu
- Odměrné stanovení srážené látky

- Příklady sraženin využívaných v ACH
- Sraženiny halogenidů – Ag^+ , Pb^{2+}
- Sraženiny sulfidů – Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}
- Sraženiny uhličitanů – Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
- Sraženiny hydroxidů – Al^{3+} , Fe^{3+}
- Sraženina berlínské modři – důkaz Fe^{3+}
- Sraženina šťavelanu – stanovení Ca^{2+}
- Sraženina síranu – stanovení Ba^{2+} , Sr^{2+}
- Sraženina s dimethylglyoximem – důkaz Ni^{2+}



	S^{2-}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	OH^-	I^-
Fe^{2+}					
Fe^{3+}					
Zn^{2+}					
Cu^{2+}					
Mn^{2+}					

Redoxní rovnováhy

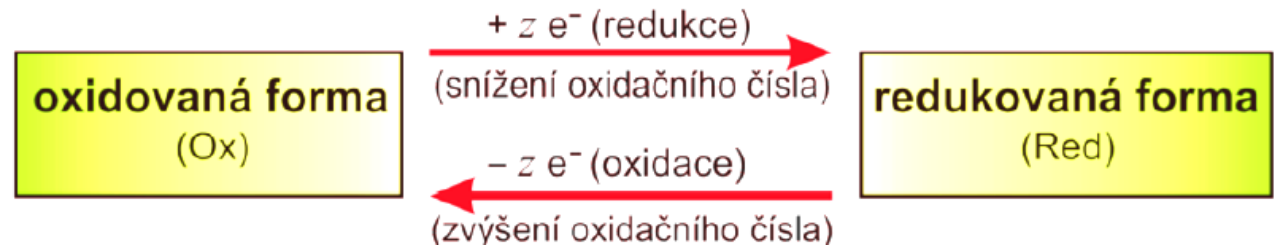
– Založeny na přenosu elektronů

– Oxidace a redukce

– Oxidační činidlo $ox_1 + ne^- \Leftrightarrow red_1$

– Redukční činidlo $red_2 - ne^- \Leftrightarrow ox_2$

– Redoxní reakce mohou probíhat pouze v systémech, kde je přítomno jak oxidační, tak i redukční činidlo



$$K_{redox} = \frac{a_{RED_1}^{n_2} a_{ox_2}^{n_1}}{a_{OX_1}^{n_2} a_{red_2}^{n_1}}$$

Předpoklady znalostí z fyzikální chemie ...



1. Co je vodič?
2. Co je elektroda?
3. Co je galvanický článek?
4. Co je elektrodový potenciál?
5. Co je standardní elektrodový potenciál?
6. Co je vodivost elektrolytů?
7. Co je elektrolýza?

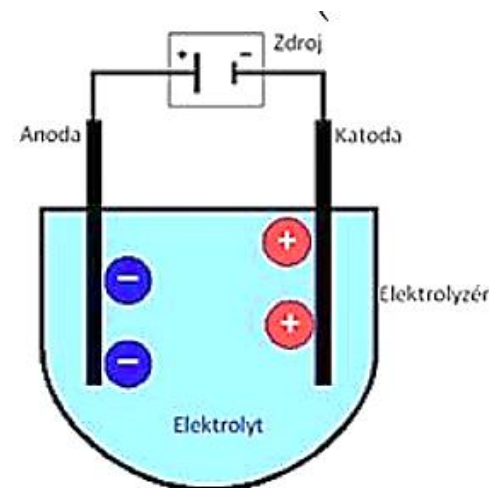
Vodiče

- Látky schopné vést el. proud
- **Rozdělení dle způsobu vedení proudu:**
- Vodiče I. řádu (elektronové vodiče): Al, Cu, grafit
- Vodiče II. řádu (iontové vodiče): roztoky a taveniny

	Vodiče I. řádu	Vodiče II. řádu
vedení proudu	usměrněný pohyb volných el.	usměrněný pohyb iontů
průchodem proudu	nemění se	mění se
el. odpor (T=konst.)	konstantní	funkce koncentrace

Elektrody

- Vodič I. řádu přivádějící nebo odvádějící el. náboj do nebo z vodiče II. řádu
- Polarita závisí na ději
- **Katoda**-elektrony do soustavy přivádí a dochází na ní k redukci (oxidační číslo se snižuje)
$$\text{Ox}_2 + z e^- \rightarrow \text{Red}_2$$
- **Anoda** -elektrony ze soustavy odvádí a dochází na ni k oxidaci (ox. číslo se během děje zvyšuje)
$$\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + z e^-$$
- Směr proudu je stanoven dohodou
- (opačný než je směr toku elektronů)



Elektrodový potenciál

– Závisí na charakteru kovu, koncentraci iontů a teplotě

Poločlánek

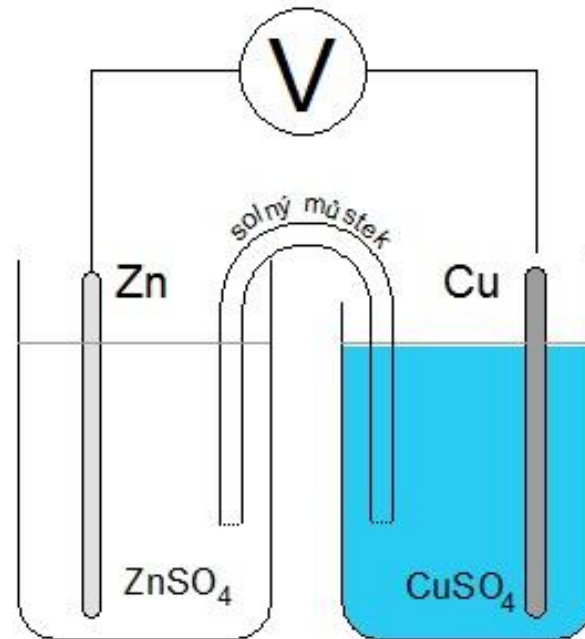
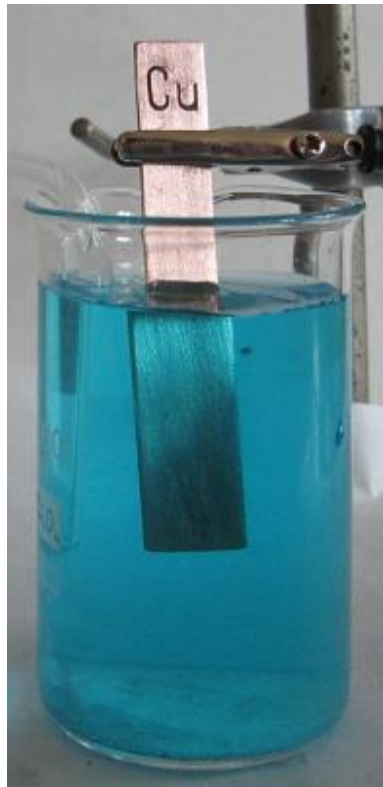


Schéma Daniellova článku, solný můstek je naplněn roztokem elektrolytu (KNO_3)

Daniellův článek



Galvanické články

- Dostaly svůj název podle italského lékaře a fyzika jménem **Luigi Galvani**



- Svaly již mrtvých žab se stahují po dotyku skalpelem – „živočišná elektřina“



- Jev později vysvětlen Alessandrem Voltou jako odraždění nervů ve svalech elektřinou, která vzniká v důsledku reakce kovového skalpelu s kovovou podložkou pracovní plochy.

Luigi Galvani (1737 – 1789)



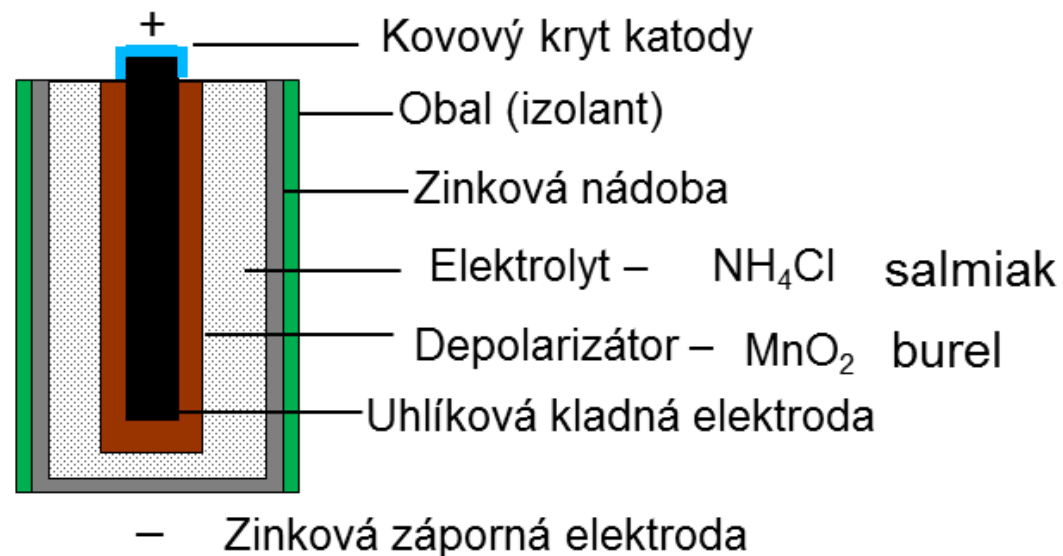
Zn-C (suchý) článěk

Odvozen inovací mokré varianty – Leclancheův článěk (1886) – Georges Leclanché

Stavba suchého článku

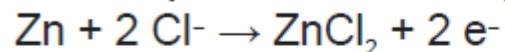


Plochá baterie

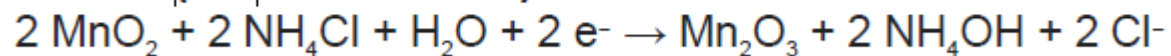


Monočlánek

Anoda (oxidační reakce)



Katoda (redukční reakce)



Redoxní rovnováhy a oxidačně – redukční potenciál

– Nernst-Petersova rovnice

– redoxní potenciál E (V) – v příslušné redoxní polo reakci charakterizuje sílu oxidačních, redukčních činidel

$$ox + ne^- \rightleftharpoons red \qquad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

– E^0 – standardní redoxní potenciál

– $R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ – univerzální plynová konstanta

– $F = 96\,485 \text{ C/mol}$ – Faradayova konstanta

– T (298,15 K, 25 °C) – absolutní teplota

Redoxní rovnováhy a oxidačně – redukční potenciál

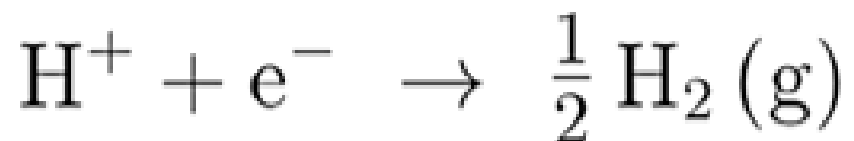
- Nernst-Petersova rovnice
- Standardní stav:
- Rozpustná látka – aktivita se rovná 1
- Rozpuštěný plyn – jeho parciální tlak nad roztokem je 101325 Pa
- Nepatrně rozpustná pevná látka – její nasycený roztok

$$E = E^f + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

25°C

E^f – formální redoxní potenciál

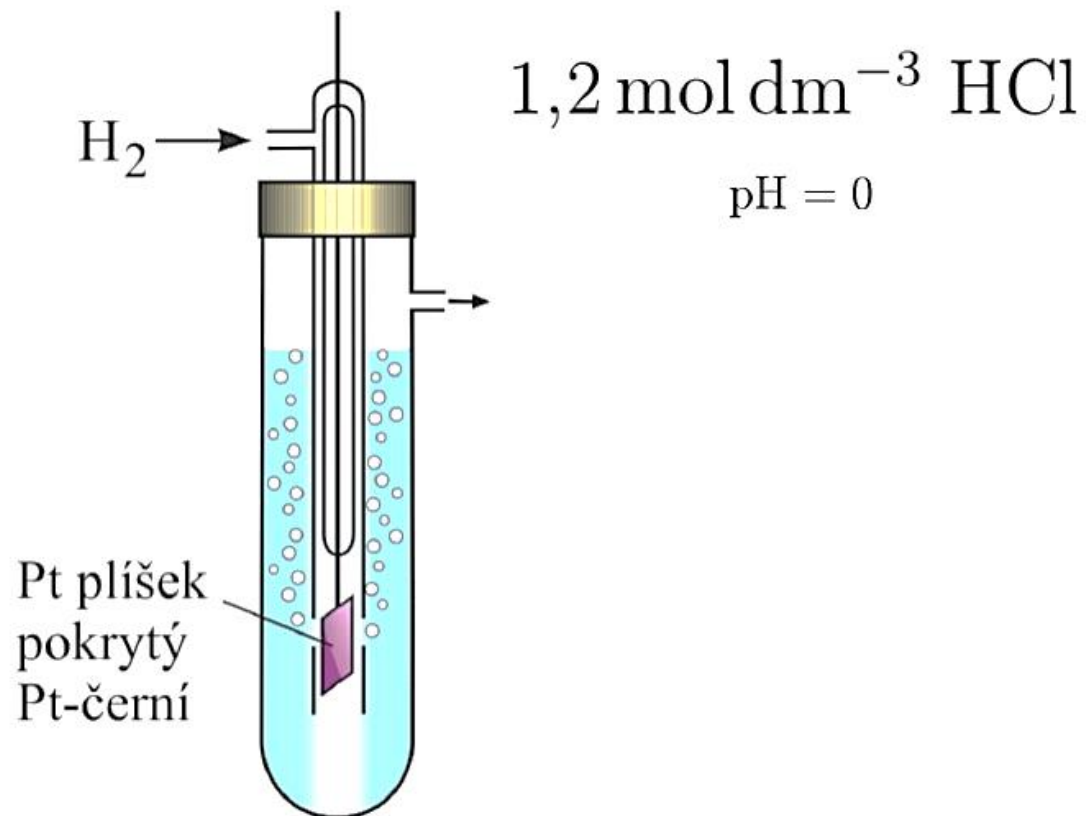
Standardní vodíková elektroda



$$E^\ominus = 0$$

Standardní podmínky (25 °C, 101, 325 kPa, a = 1 mol/l)

Standardní elektrodový potenciál vodíkové elektrody je 0 V

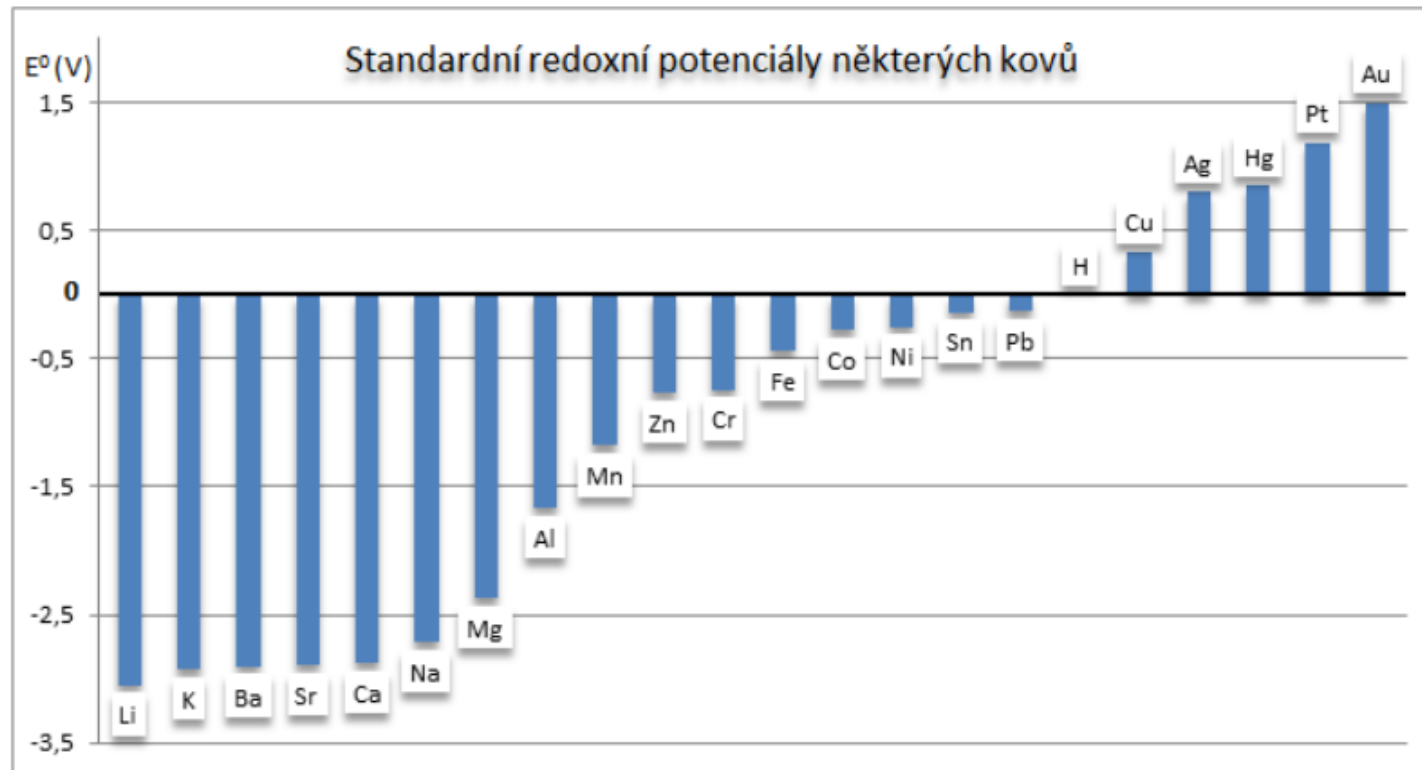


Standardní elektrodový potenciál

Poloreakce	E° , [V]
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,535
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763

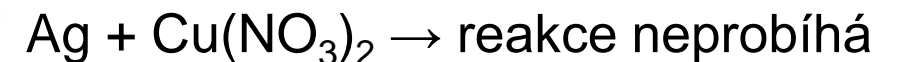
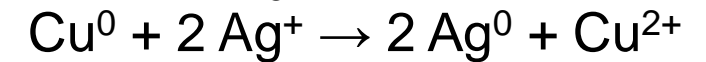
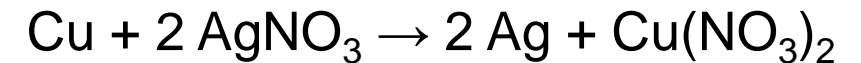
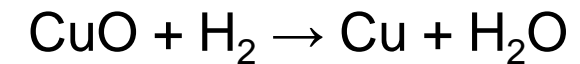
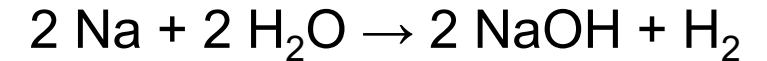
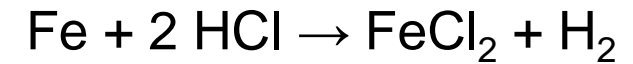
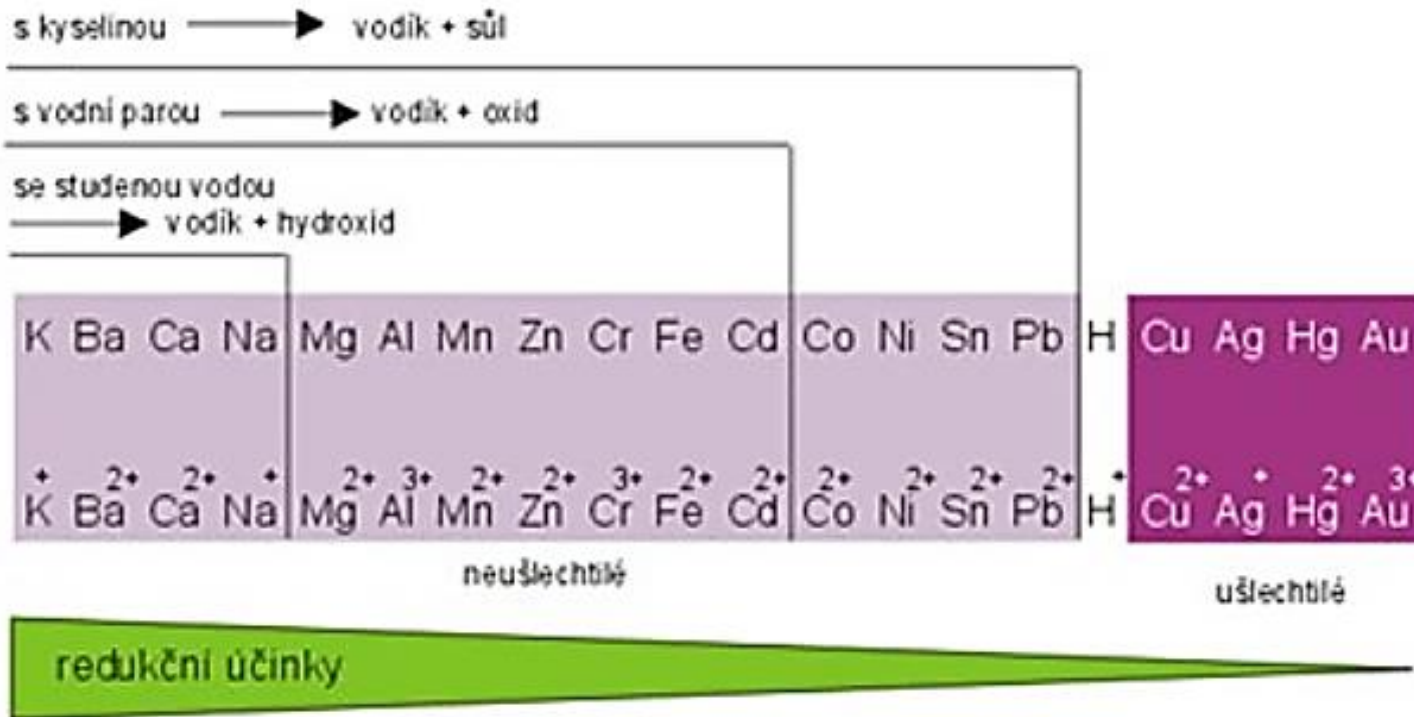
Standardní elektrodový potenciál

– Porovnání hodnot standardních redoxních potenciálů některých kovů



Standardní elektrodový potenciál

– Beketovova řada reaktivity kovů (elektrochemická řada napětí kovů)



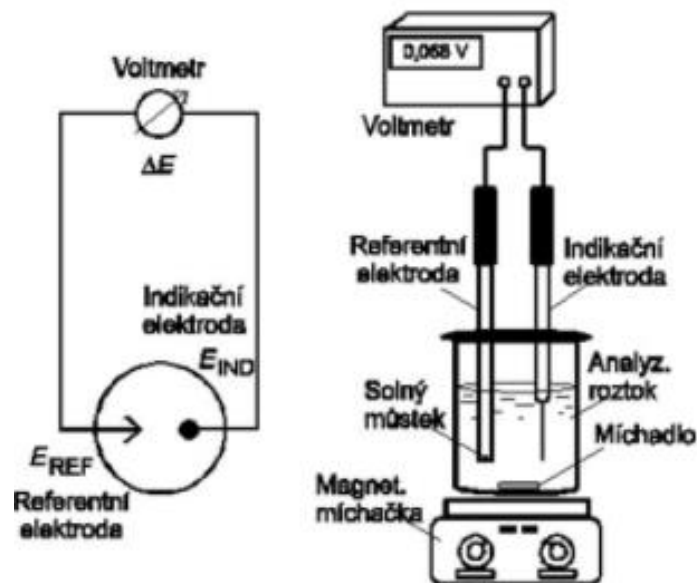
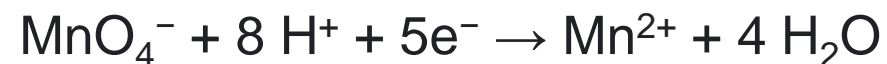
Ovlivňování oxidačně redukčního potenciálu

- Vliv iontové síly roztoku
- Vliv acidity prostředí
- Vliv tvorby komplexů
- Vliv vzniku sraženin

Analytické využití redoxních rovnováh

- Kvalitativní ACH
- Důkaz manganatých iontů: $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}(\text{NH}_4\text{OH}) \rightarrow$ pleťově béžová sraženina MnS , rozp. ve zředěných kyselinách (skupinová reakce)

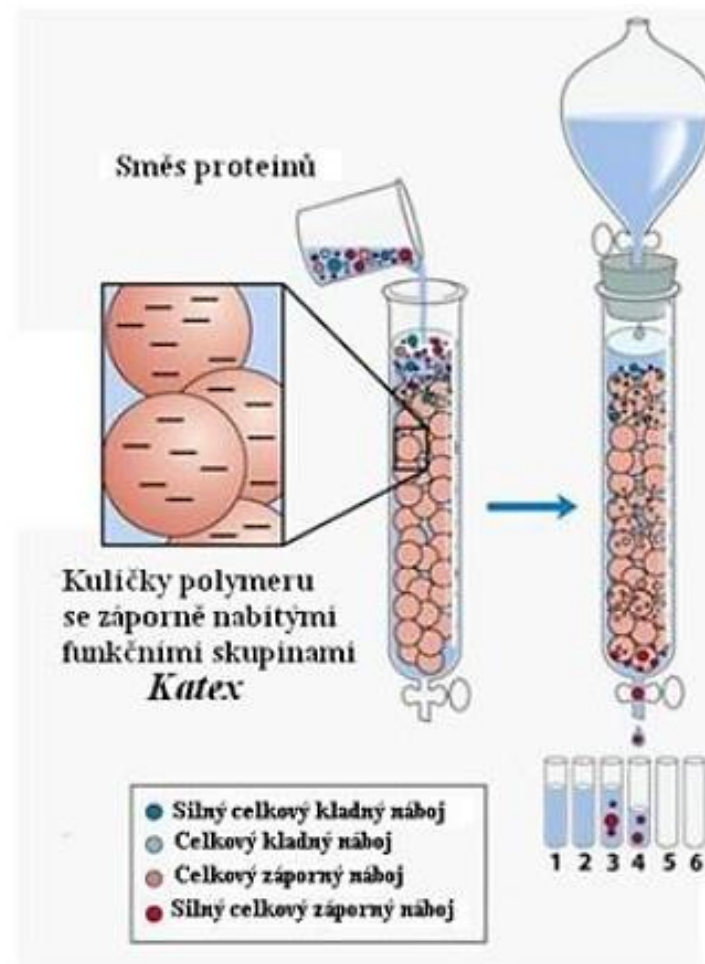
- Kvantitativní ACH
- Redoxní titrace (manganometrie, cerometrie, ...)
- Potenciometrie



KMnO_4

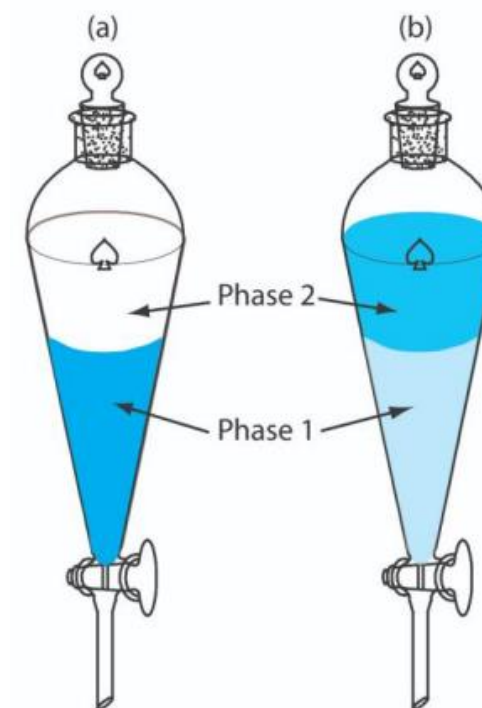
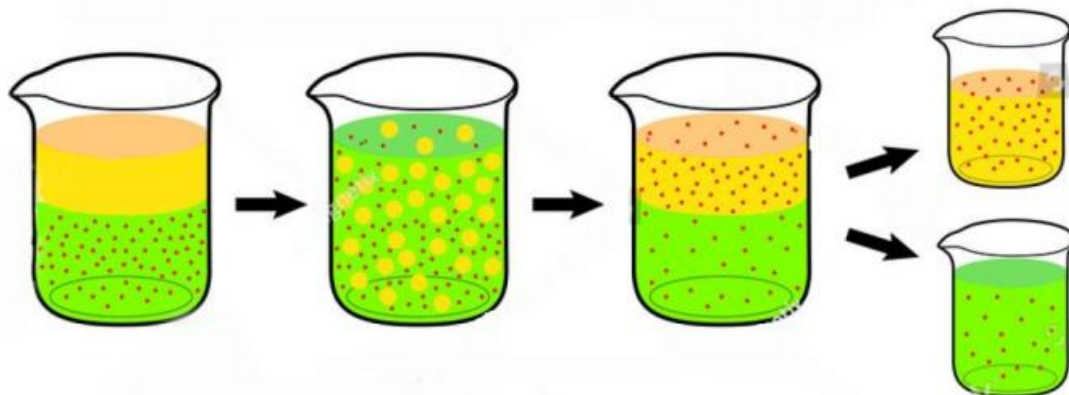
Fázové rovnováhy

- Separace látek ze směsi
- (viz separační metody)
- A) Extrakční rovnováhy
- B) Rovnováhy na měničích iontů
- Iontově výměnná chromatografie
- Ionexy – katex, anex



Extrakční rovnováhy

- Extrakce je separační metoda, při které přechází složka ze směsi látek v kapalně či tuhé fázi do jiné kapalně fáze → rozdělování mezi **dvě kapalně fáze**, mezi **kapalnou a pevnou fázi**
- **Kapalinová extrakce:** složka přechází z původního rozpouštědla do nového rozpouštědla, nové a původní rozpouštědla se spolu nemísí (jsou zcela nemísitelná nebo omezeně mísitelná)



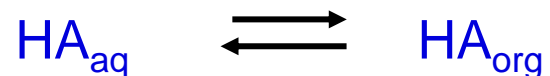
- **Vyluhování:** do rozpouštědla se extrahuje pevná látka

Extrakční rovnováhy

- Extrakce (vyluhování): vytřepávání, perkolace, macerace, digesce
- Extrakt, rafinát



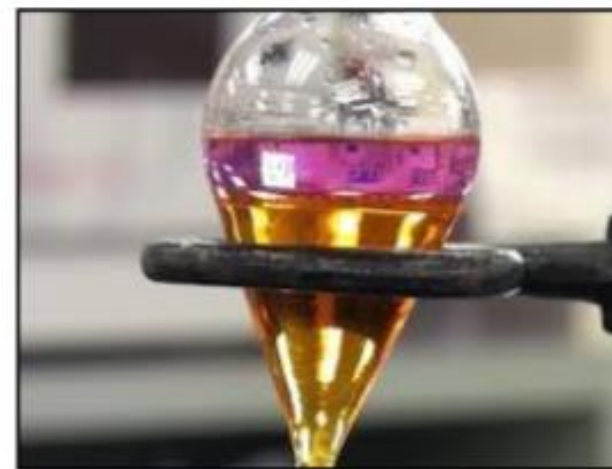
Kávovar – příklad digesce



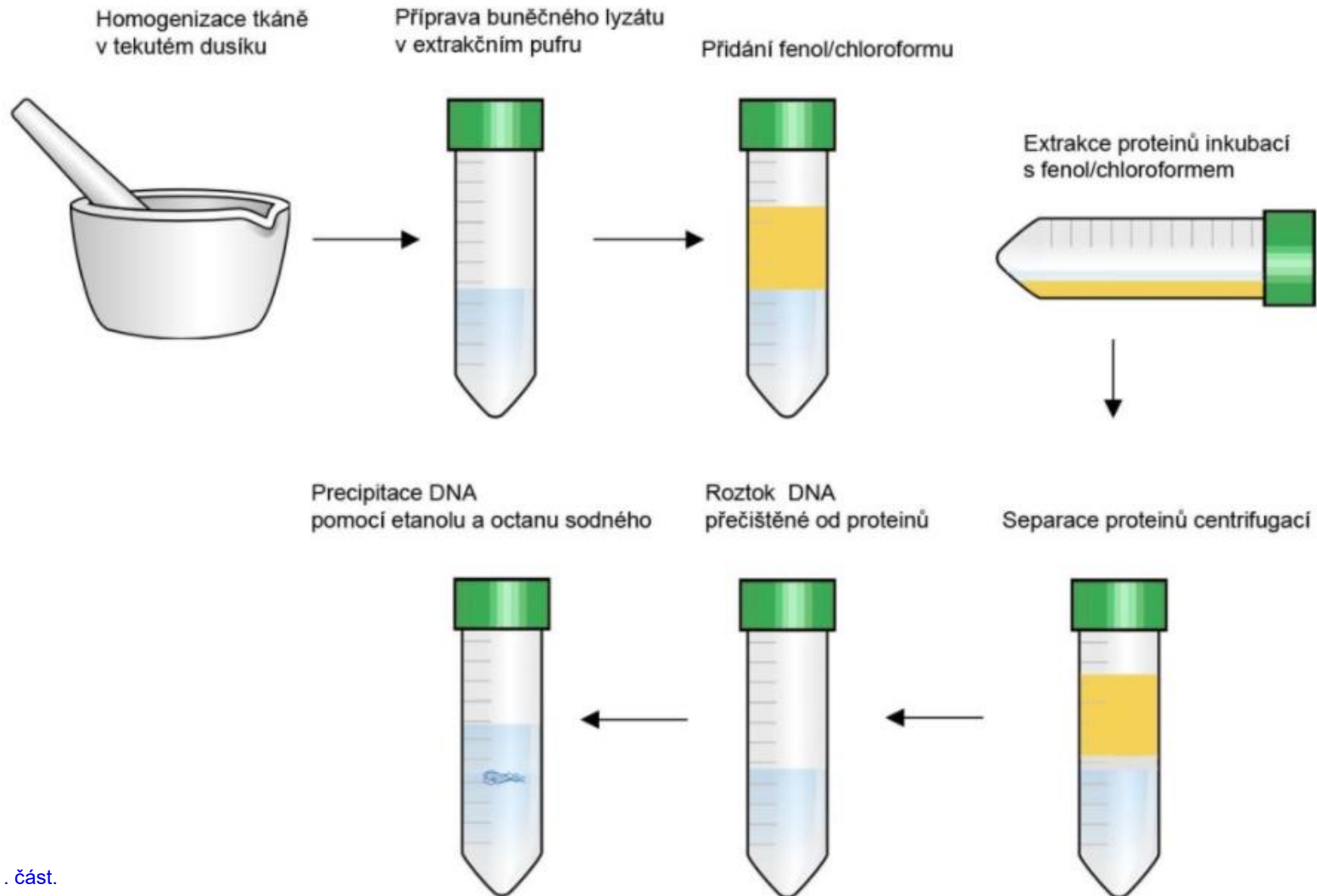
$$K_{D,HA} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}}$$

rozdělovací (distribuční) konstanta

Nernstův distribuční zákon



Separace proteinů od DNA – fenol extrakce

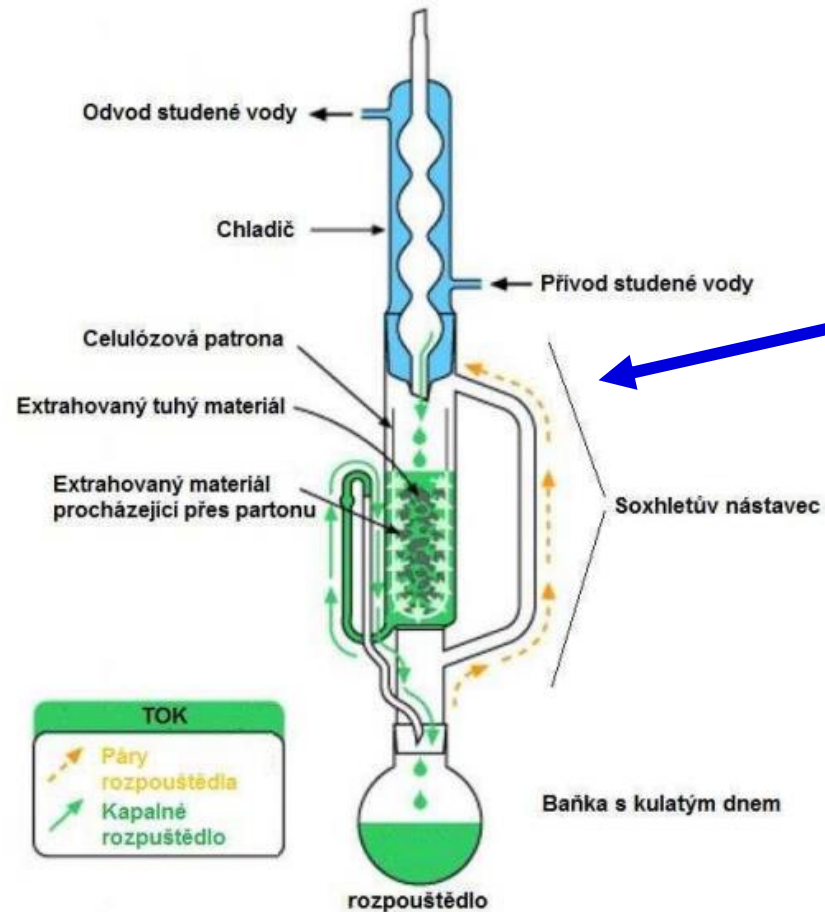


Soxhletův extraktor

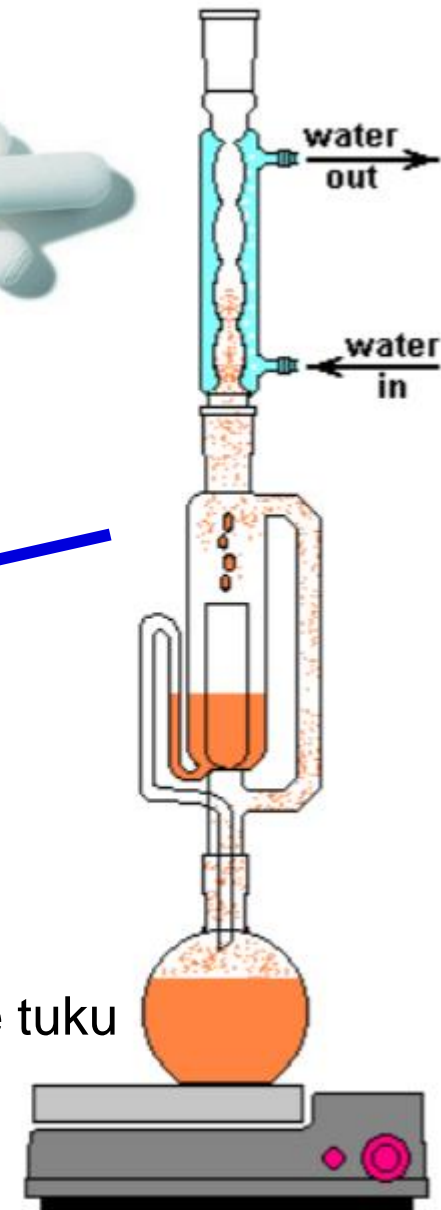
extrakce
rostlinných
barviv



patrona



extrakce tuku



**M U N I
P E D**

ODBĚR A ZPRACOVÁNÍ VZORKU

Odběr a zpracování vzorku

– Co je vzorek? = vybraná část celku, tj. materiálu nebo objektu, který má být analyzován

– Reprezentativní vzorek  vzorek analytický

– Vzorkování – stanovené postupy (často vícestupňový proces), dodržování podmínek např. včetně sterility při vzorkování potravin

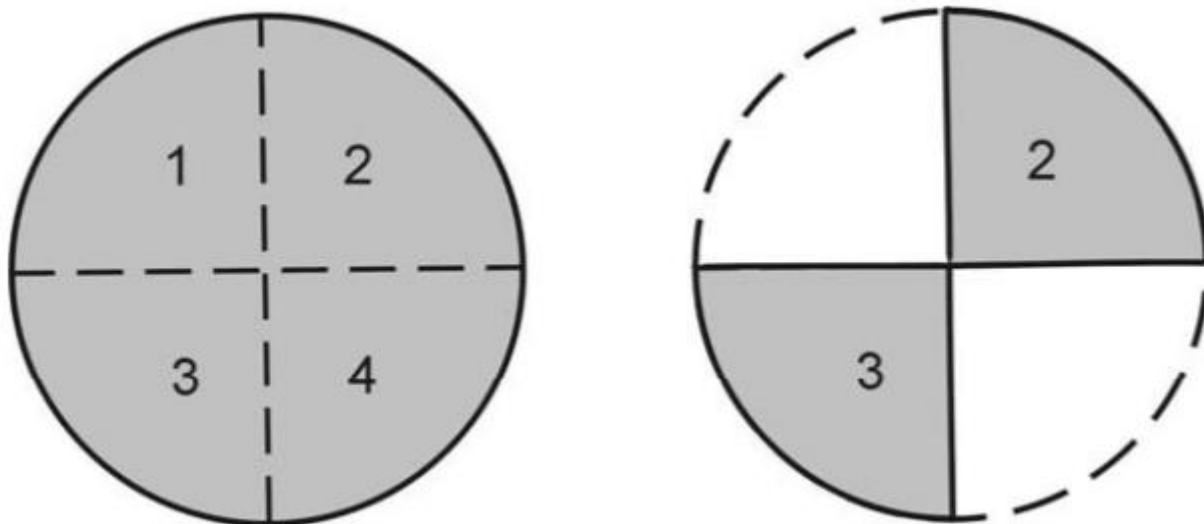
– Pevné materiály

– Zrnité látky

- hrubě kusové (vel. zrna nad 15 mm)
- drobně kusové (10 až 15 mm)
- zrnité (1 až 10mm)
- práškovité (do 1 mm)

Odběr a zpracování vzorku

- **Hrubě kusový nebo nestejnorodý materiál**
- odběr vzorku 1 až 2% (alespoň 250 kg) z celkového množství, drcení na kusy průměru asi 20 mm, promísení, kvartace
- Následuje opakovaně další drcení, homogenizace, kvartace až celý vzorek projde sítím s oky 1 mm a jeho hmotnost je 1 až 2 kg



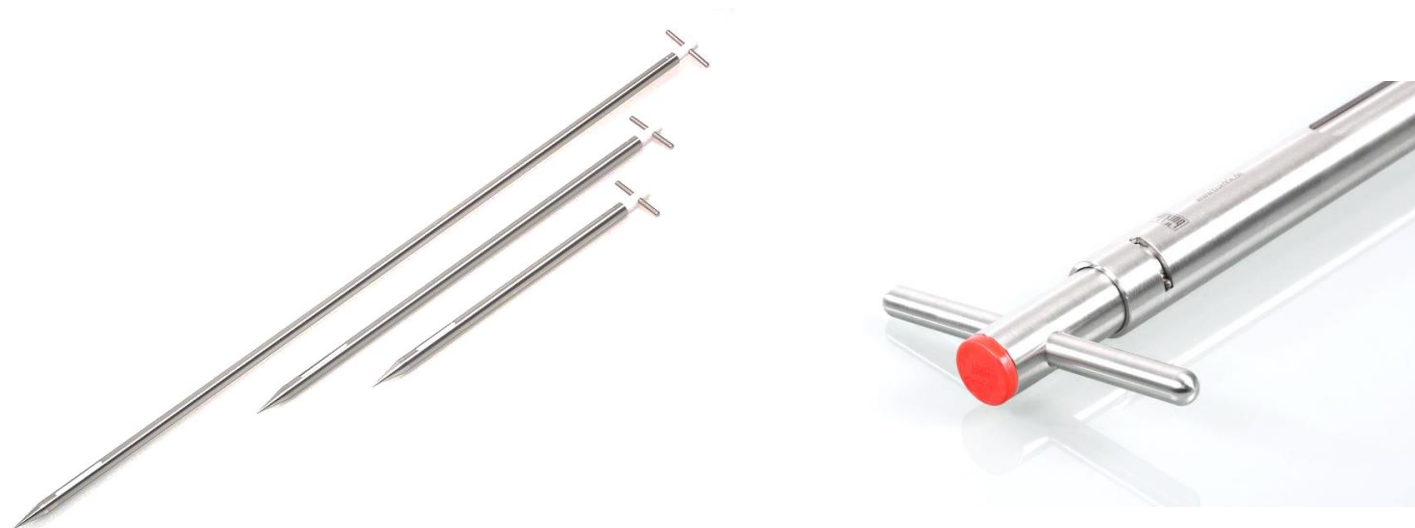
Odběr a zpracování vzorku

- **Drobně kusový nebo zrnitý materiál**

- odběr vzorku 0,1% (alespoň 50 kg), drcení, homogenizace kvartace až má vzorek o hmotnost 1 až 2 kg

- **Práškový materiál**

- Odběr vzorku vzorkovacími trubkami
- Homogenizace a kvartace



zónový vzorkovač na sypký materiál

Odběr a zpracování vzorku

- Kovy a slitiny – vrtání, hoblování, pilování, stříhání
- Kovové desky – navrtání podle šachovnicového systému
- **Kapalné materiály**
- Odběr v pravidelných časových intervalech
- Kontinuální odběr

- **Nebezpečí změny vzorků**



Rozklad vzorku

- Převádění vzorku (přiměřené navážky vzorku) do roztoku – rozpouštění ve vodě/jiné rozpouštědlo
- Nerozpustné vzorky – převedení na vhodnou formu rozkladem
- Správně provedený odběr vzorku je nezbytným předpokladem úspěšné analýzy a správné interpretace dat

- | | | |
|---------------------------------|---|-------------------------------|
| – <u>Rozklad na mokré cestě</u> | X | <u>rozklad na suché cestě</u> |
| – Roztoky kyselin nebo zásad | | tavením |

Rozklad vzorku – na mokré cestě

- Kyselina chlorovodíková – zředěná k rozkladu uhličitánů, uhličitánových rud a hornin
- Koncentrovanější rozkládá hydroxidy, hydratované ionty
- Kyselina sírová – zředěná k rozkladu některých kovů a slitin
- Koncentrovaná – rozklad sloučenin arsenu, antimonu a cínu, rozklad organických látek obsahujících dusík - **kjeldahlizace**
- Kyselina dusičná – zředěná nebo koncentrovaná – rozklad slitin, technických kovů, siřičkových rud
- Koncentrovaná – rozklad organických látek
- Lučavka královská, Lefortova lučavka
- Kyselina chloristá – rozklad slitin
- Kyselina fluorovodíková – ve směsi s jinými kyselinami rozklad křemičitanů
- Roztoky alkalických hydroxidů

Rozklad vzorku – na suché cestě

- Tavení s uhličitanem sodným (t. t. 850 °C) – rozklad křemičitanů, hlinitokřemičitanů, aj. tavením s desetinásobným množstvím tavidla při 900 °C v platinovém kelímku
- Tavení s uhličitanem lithným – stanovení sodíku nebo draslíku v křemičitanech
- Tavení s alkalických hydroxidem (t. t. 328 °C) – rozklady křemene, křemičitanů, sklářských písků, jílu, slíd a živců, karbidů, rud wolframu, titanu, aj. ...
- Kyselé tavení hydrogensíranem draselným ((t. t. 185 °C) nebo disíranem draselným (t. t. 400 °C) – rozklad zásaditých nebo amfoterních oxidů (platinový, křemenný nebo porcelánový kelímek při 300 až 400 °C

- Slinování (sintrace, spékání) = zahřívání s tavidlem při nižší teplotě, než je jeho teplota tání, vlastní rozkladná reakce probíhá v pevném stavu
- Stanovení alkalických kovů v křemičitanech nebo hlinitokřemičitanech (probíhá v kelímcích)

Rozklad vzorku – na suché cestě

– Kelímky jsou vyrobené z různých materiálů



platinový



porcelánový



zlatý

Speciální typy rozkladů vzorku

- Rozklady za zvýšené tlaku
- Mikrovlnné rozklady
- Rozklad vodní parou nebo proudem reaktivních plynů za zvýšené teploty

- Rozklad organických materiálů

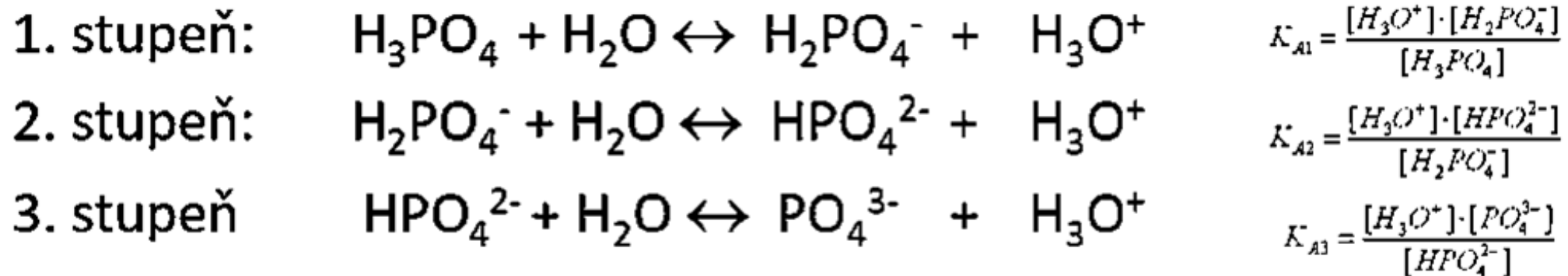
- Nebezpečí ztrát analytu (těkání, nedokonalá konverze), nebezpečí znečištění nečistotami z použitých chemikálií.

M U N I
P E D

SHRNUTÍ

Vyřešte

1. Napište součin rozpustnosti pro následující sloučeniny: chlorid stříbrný, fosforečnan olovnatý, síran barnatý
2. Napište disociační konstantu kyseliny trihydrogenfosforečné, včetně dílčích kroků
3. Vypočítejte následující příklad:



Vyřešte

3. Vypočítejte následující příklad:
- a) Vypočtete molární rozpustnost AgCl ve vodě, je-li hodnota součinu rozpustnosti při 25°C $K_S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g/mol}$.
 - b) Vypočtete součin rozpustnosti Ag_3PO_4 ($M = 418,58 \text{ g/mol}$), obsahuje-li 1 litr nasyceného roztoku $6,72 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ této soli.

Vyřešte

- a) Chlorid stříbrný se rozpouští podle rovnice $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
- Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností AgCl platí:
$$K_S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c \cdot c = c^2$$
- Pro molární rozpustnost AgCl můžeme psát: $c(\text{AgCl}) = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- Rozpustnost má hodnotu: $m(\text{AgCl}) = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32$; $m(\text{AgCl}) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$

- b) Fosforečnan stříbrný se rozpouští podle rovnice $\text{Ag}_3\text{PO}_4 = 3 \text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
- Mezi součinem rozpustnosti a rozpustností platí:
$$K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}] = (3c)^3 \cdot c = 27 c^4$$

Koncentrace nasyceného roztoku Ag_3PO_4 je $6,72 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$,
 $c = m/M = 6,72 \cdot 10^{-3} / 418,58 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- Součin rozpustnosti Ag_3PO_4 je $K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 27 \cdot (1,6 \cdot 10^{-5})^4 = 1,8 \cdot 10^{-18}$

Použitá literatura

- Crouch S., Skoog D., Holler F., West M., Fundamentals of Analytical Chemistry. United States, 2013. 1072 s.
- Záruba K. a kolektiv., Analytická chemie (1.díl). VŠCHT Praha, 2016. 224 s.
- Holzbecher, Z. a Churáček J., Analytická chemie. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 663 s.
- Zýka J., Analytická příručka. 4. upr. vyd. Praha: SNTL, Nakladatelství technické literatury, 1988. 831 s.
- Klouda, P., Moderní analytické metody. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava 2003. 132 s.
- Okáč A., Analytická chemie kvalitativní, Academia, Praha 1966.
- Dostál V., Šimek J., Důkaz některých anorganických iontů vybranými analytickými reakcemi, Skripta UP Olomouc, 2. upr. a dopl. vyd. Olomouc 2000. 76 s.
- Jančářová I., Jančář L., Analytická chemie. MZLU Brno, 2003, 195s.