

ANALYTICKÁ CHEMIE

- ανάλυσις = analysis = rozbor
- Látka \Rightarrow rozklad \Rightarrow A, B, C \Rightarrow určení
- Věda: **Analytická chemie (ACH)**
- Metodika: **Chemická analýza**
- Analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů, nesoucích informaci o chemickém složení vzorku.
- Analytická chemie
 - ✓ **Kvalitativní** \Rightarrow DŮKAZ (CO?)
 - ✓ **Kvantitativní** \Rightarrow STANOVENÍ (KOLIK?)

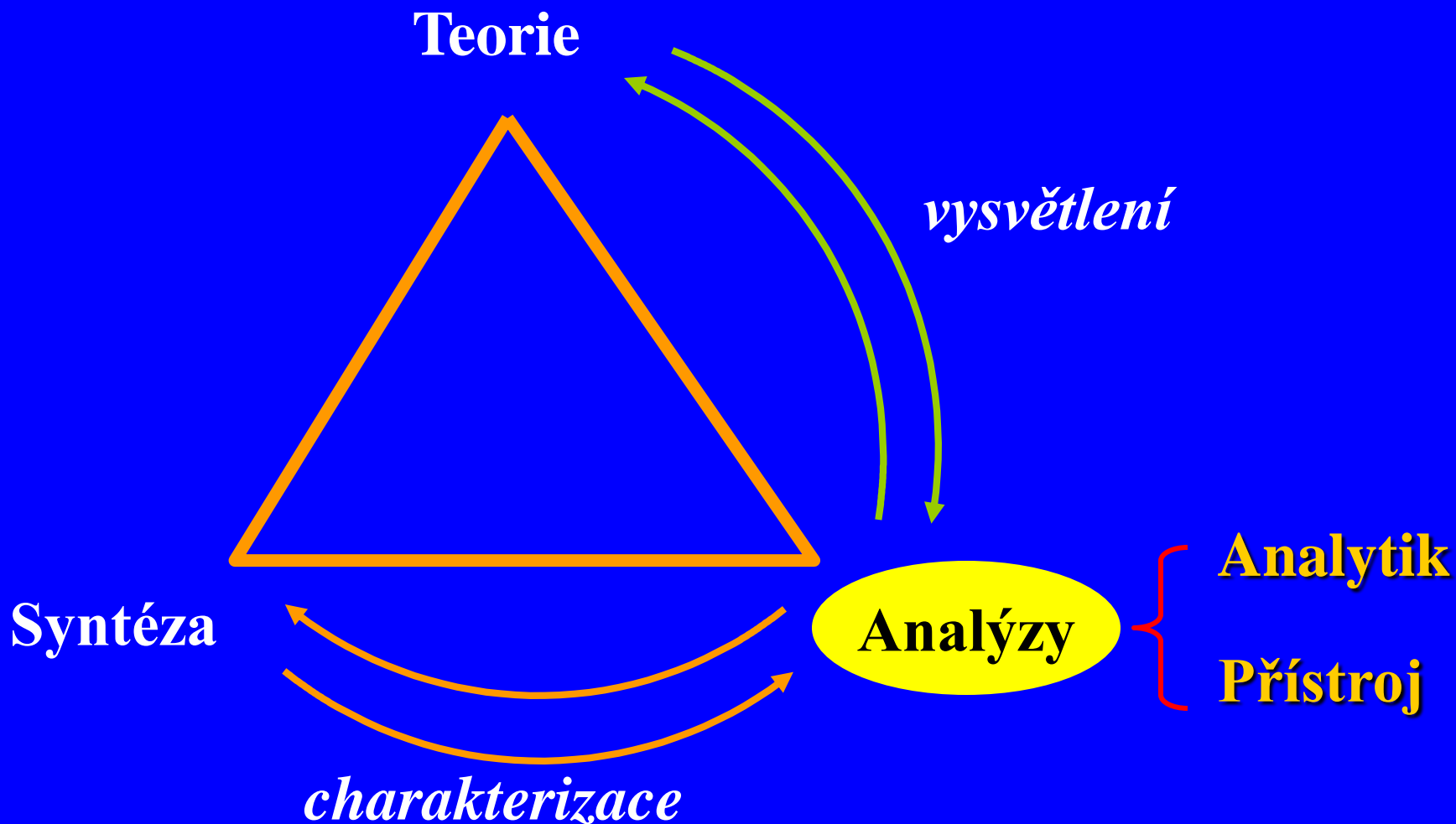
HISTORIE ANALYTICKÉ CHEMIE

- Egypt, Čína, Indie, Řecko (Demokritos, Platon, Aristoteles, (5.-4. st. BC), středověk - alchymisté
- Analýza „na suché cestě“ - reakce v pevné fázi (zahřívání pevných látek – metalurgie), „na mokré cestě“ = v roztoku
- Základy: R. Boyle (17.stol.), J. Dalton (18.-19. st.)
A. L. Lavoisier (18. stol.)
- Fresenius – (19. st.) sirovodíkový způsob dělení a důkazu iontů
- Instrumentální metody – spektrální analýza, Bunsen a Kirchhoff (19.st.)
- J. Heyrovský, polarografie, Nobelova cena 1959

METODOLOGIE ANALYTICKÉ CHEMIE

- **Analytický přístup** v přírodních i společenských vědách – rozdělení problému na jednotlivé jednodušší části, jejich vyřešení a kombinování dílčích informací pro pochopení celku
 - ✓ Rozklad látky na chem. specie \Rightarrow molekuly, atomy, ionty
 - ✗
 - ✓ Fyzikální analýza – výzkum látek v původním stavu, bez rozkladu, rozpouštění
- Počítačem podporovaná analytická chemie = **Computer Based Analytical Chemistry (COBAC)**
- ACH je vědecká disciplína, která vyvíjí a aplikuje metody, přístroje a strategie k získávání informací o složení a charakteru látek v prostoru a čase

Chemie



KLASIFIKACE ANALYTICKÝCH METOD PODLE PRINCIPU

- **Chemické metody (chemické reakce)**
 - ✓ Gravimetrie (vážková analýza)
 - ✓ Volumetrie (odměrná analýza)
- **Fyzikálně-chemické a fyzikální metody**
 - ✓ Spektroskopické (záření, částice – elektrony, ionty)
 - ✓ Separační (rozdělení složek v čase a prostoru mezi 2 fáze)
 - ✓ Elektrochemické (elektrodové děje)
- **Biochemické metody (enzymy, mikroorganismy)**

KLASIFIKACE ANALYTICKÝCH METOD PODLE OBJEKTU ANALÝZY

- **Materiál (příklady):**
 - ✓ analýza vody, geologických materiálů, metalurgických materiálů, keramiky, stavebních hmot, životního prostředí, léčiv, potravin, klinická analýza
- **Typ stanovované složky-analytu (příklady):**
 - ✓ prvková analýza anorganických i organických vzorků
 - ✓ analýza organických sloučenin
 - ✓ analýza radioaktivních izotopů
- **Obsah stanovovaných složek**
 - ✓ celková analýza (hlavní složky, $\Sigma=100\%$)
 - ✓ stopová ($\mu\text{g/g}$) a ultrastopová (ng/g , pg/g) analýza
- **Velikost vzorku (g, mg, μg , ng, μl , nl)**

PRVKOVÁ ANALÝZA

- **Prvková analýza umožňuje**
 - ověřit přítomnost prvku (**kvalitativní analýza**)
 - stanovit jeho koncentraci (**kvantitativní analýza**)
 - identifikovat strukturu, v níž je přítomen (**strukturní a.**)
 - identifikovat sloučeninu, v níž je vázán (**speciace**)
- **WHOWHO analysis**
 - **what** (qualitative)
 - **how much** (quantitative)
 - **where** (structure)
 - **how bound** (speciation)
- **Cílem je najít vztah mezi složením a vlastnostmi**

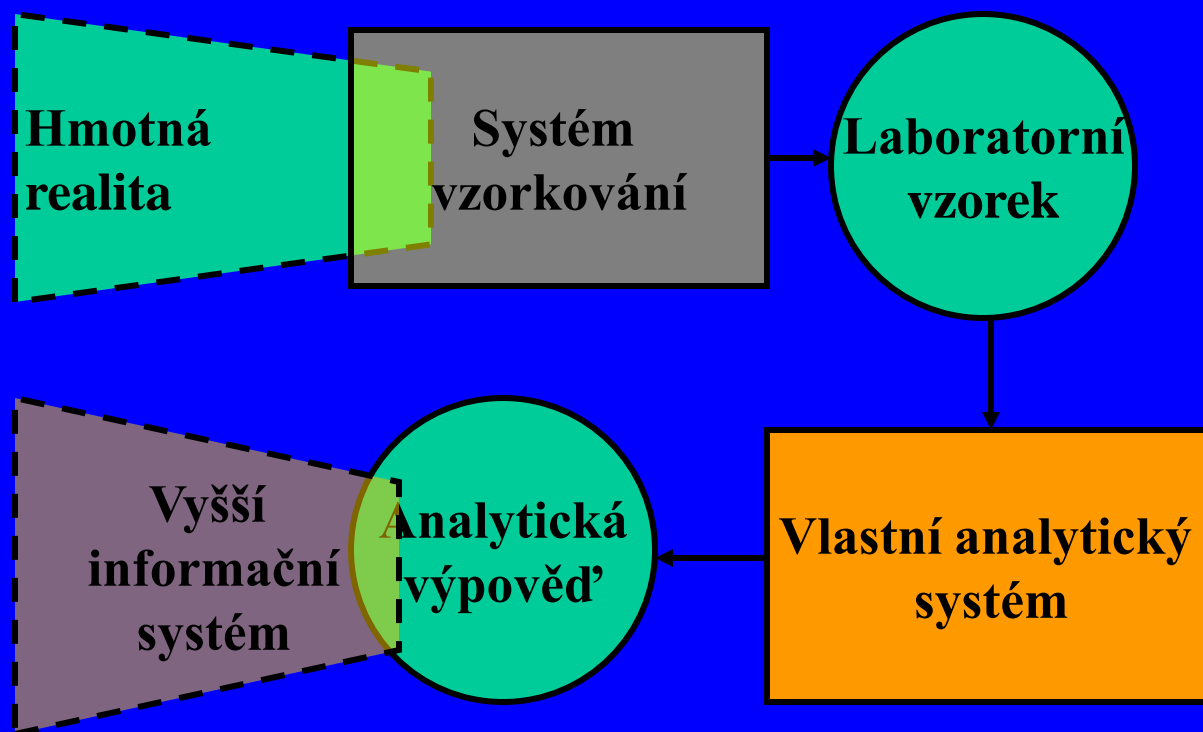
OBEČNÝ POSTUP PŘI ANALÝZE

- **Odběr vzorku**
 - ✓ Reprezentativní vzorek
 - ✓ Homogenní vzorek
- **Převedení vzorku na formu vhodnou k analýze**
 - ✓ Rozklad, rozpouštění, lisování práškových vzorků
 - ✓ Separace složek (od matrice, rozdělení složek), zkoncentrování složek
- **Měření analytického signálu**
 - ✓ Hmotnost, objem, tok elektromagnetického záření nebo iontů, elektrický potenciál, proud, náboj, vodivost
- **Vyhodnocení dat**
 - ✓ Střední hodnota, chyby, nejistoty stanovení, validace
- **Závěry a zpráva**

ANALYTICKÝ SYSTÉM

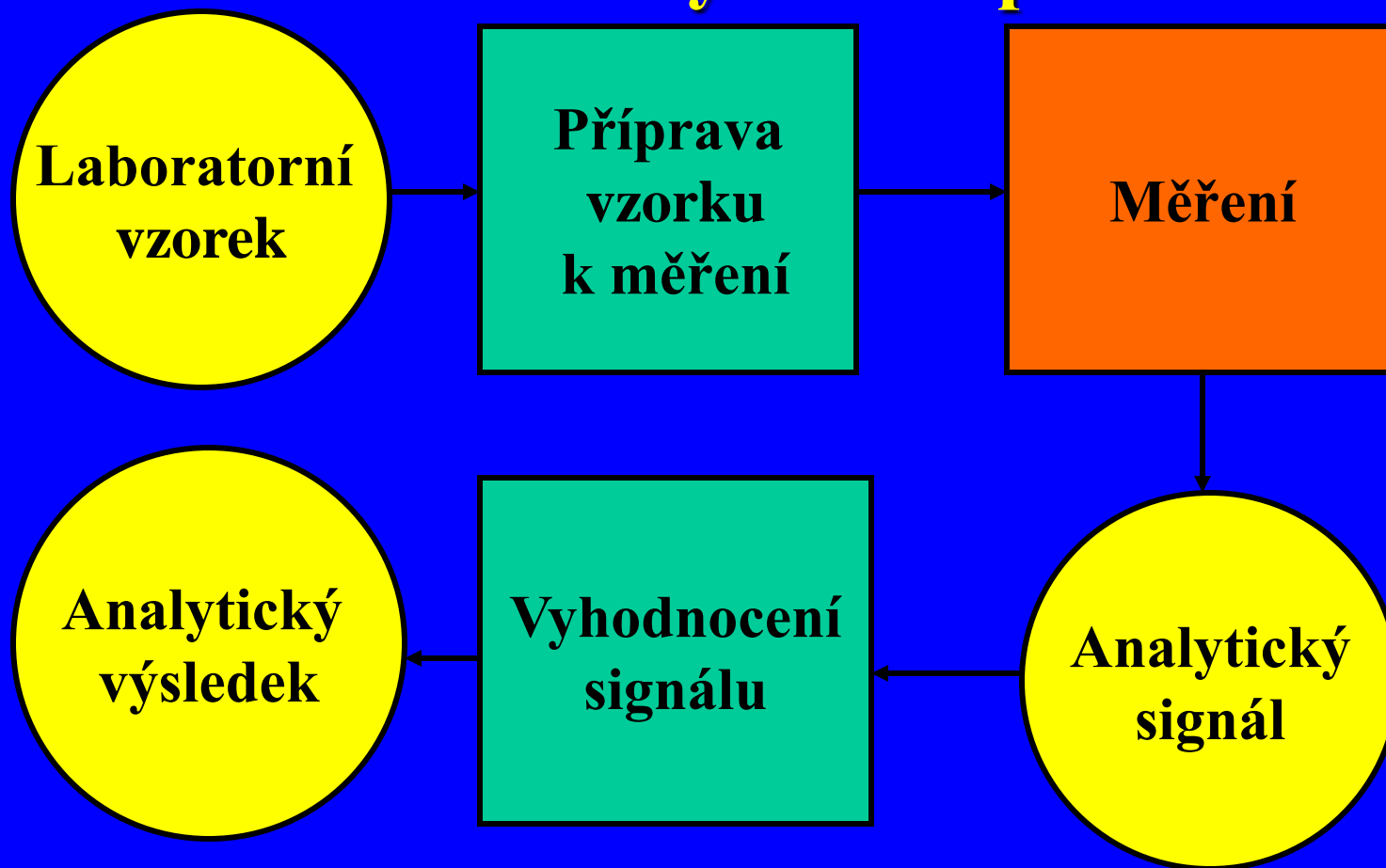
je subsystém vyššího informačního systému

- **Analytický a vzorkovací systém**



VLASTNÍ ANALYTICKÝ SYSTÉM

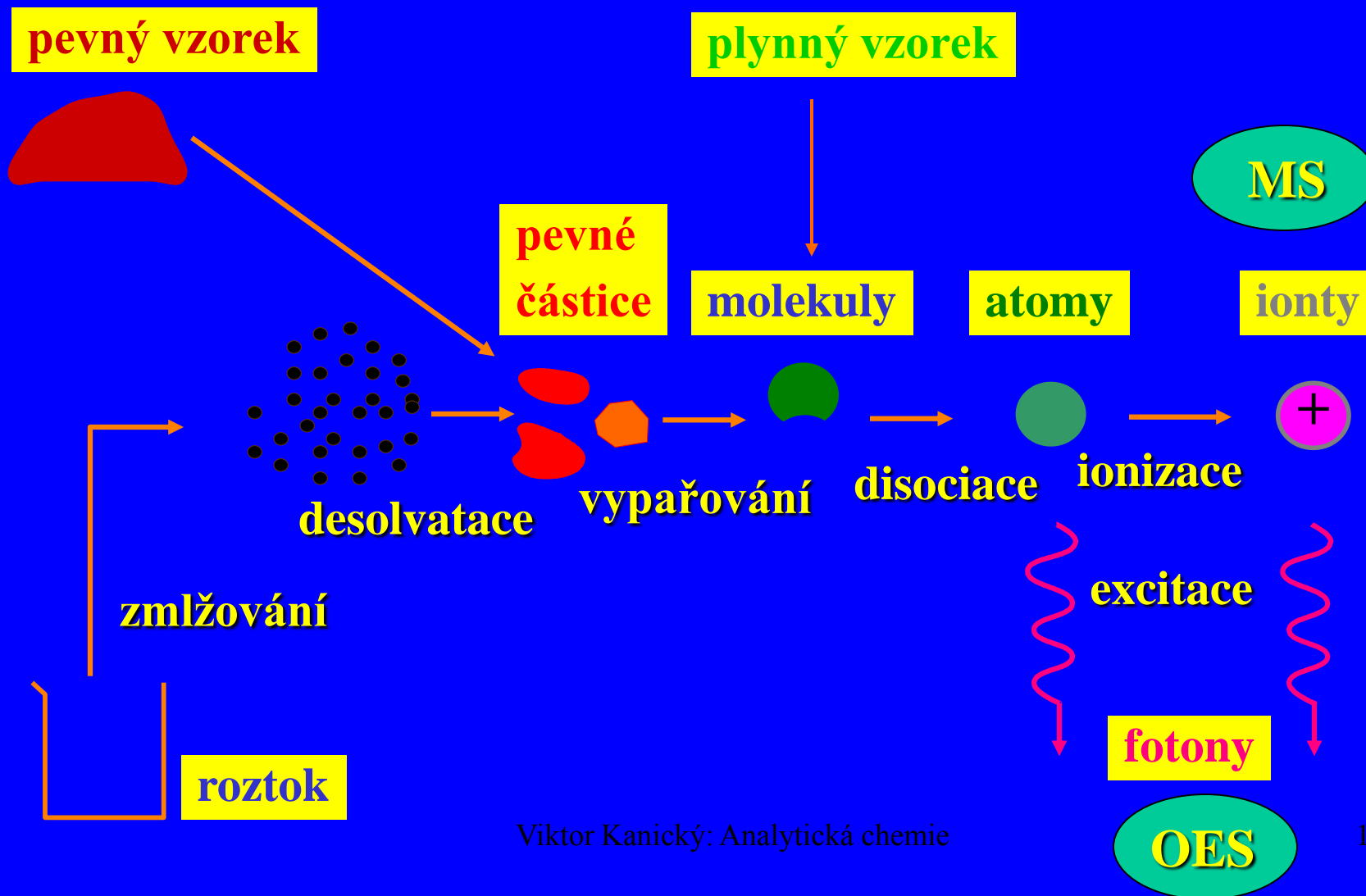
Schéma analytického procesu



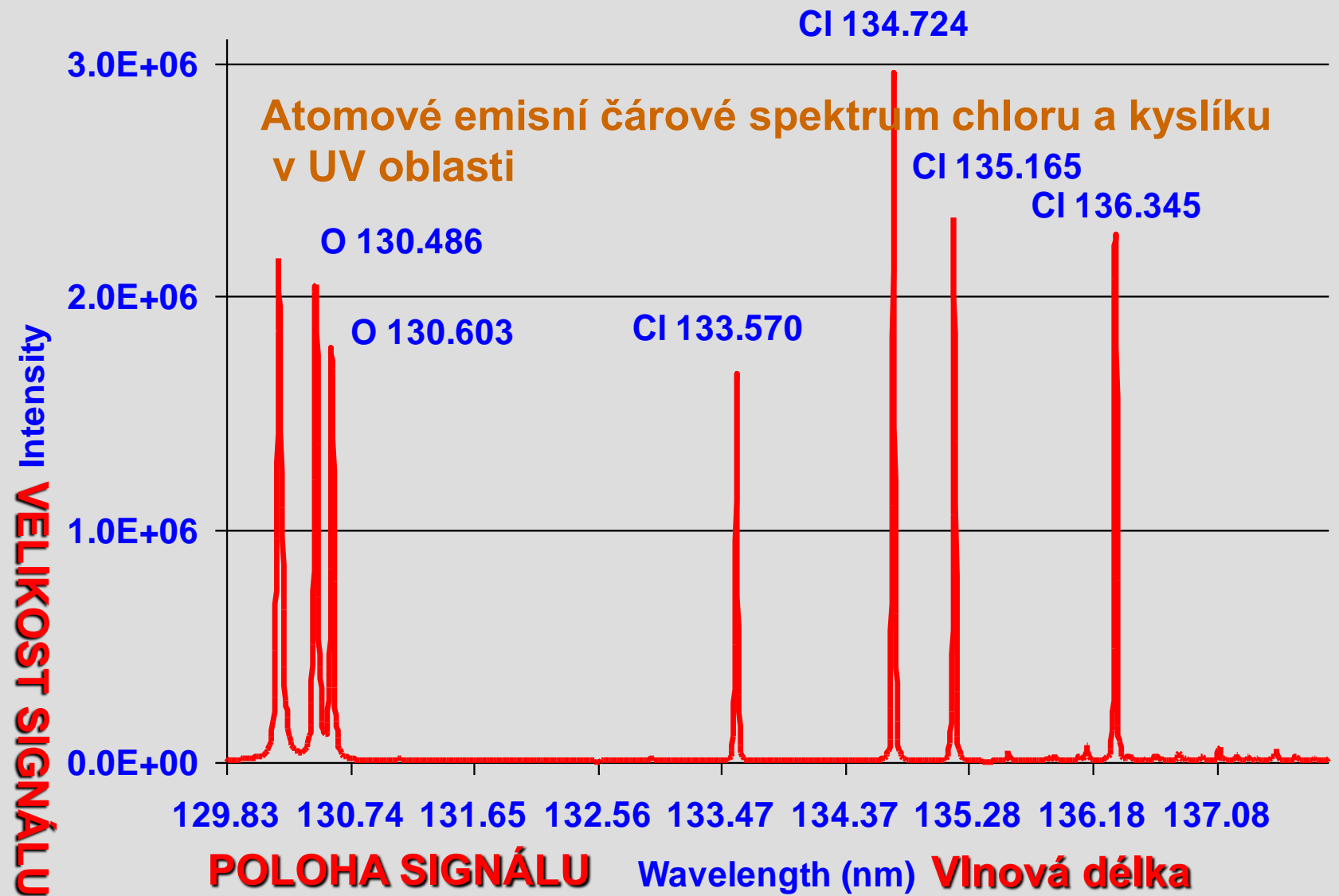
ANALYTICKÝ SIGNÁL

- Analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů (AS), nesoucích informaci o chemickém složení vzorku.
- AS má 2 stránky:
 - ✓ **polohu** (vlnová délka záření, půlvlnový potenciál v polarografii) která odpovídá **kvalitě (Co?)**
 - ✓ **velikost, intenzitu** (zářivý tok, limitní difúzní proud), která odpovídá **kvantitě (Kolik?)**
- Intenzita analytického signálu je obecně funkcí koncentrace stanované složky c_A , koncentrací dalších složek c_{zi} , a řady proměnných p_j (instrumentální parametry, činidla) $S = S(c_A, c_{zi}, p_j)$

Generování analytického signálu v atomové optické emisní (OES) a hmotnostní spektrometrii (MS)



Atomová (optická) emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-AES, ICP-OES



Hmotnostní spektrometrie ICP-TOF-MS

rozlišení ve střední oblasti m/z : $^{137}\text{Ba}^+$ and $^{138}\text{Ba}^+$

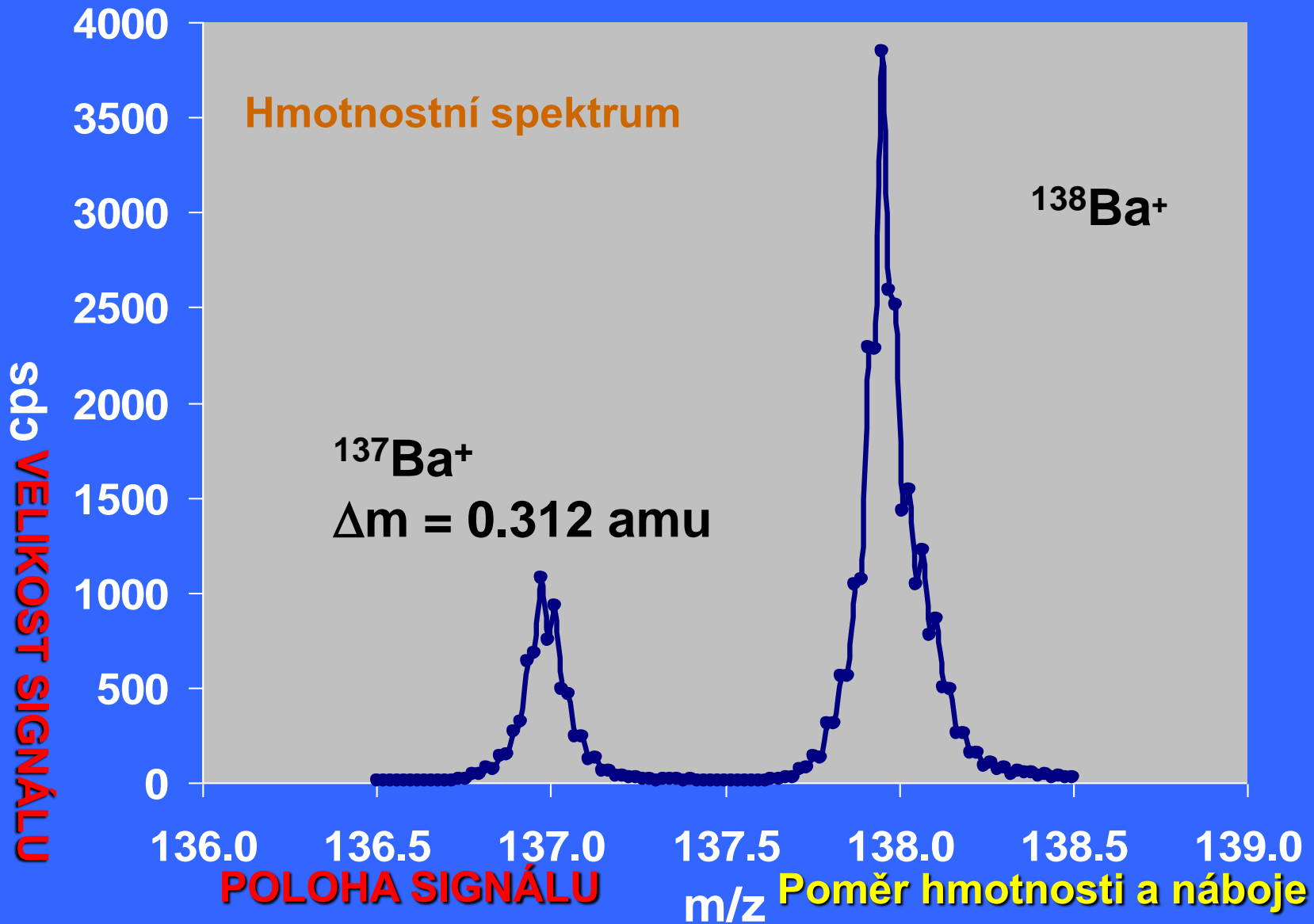
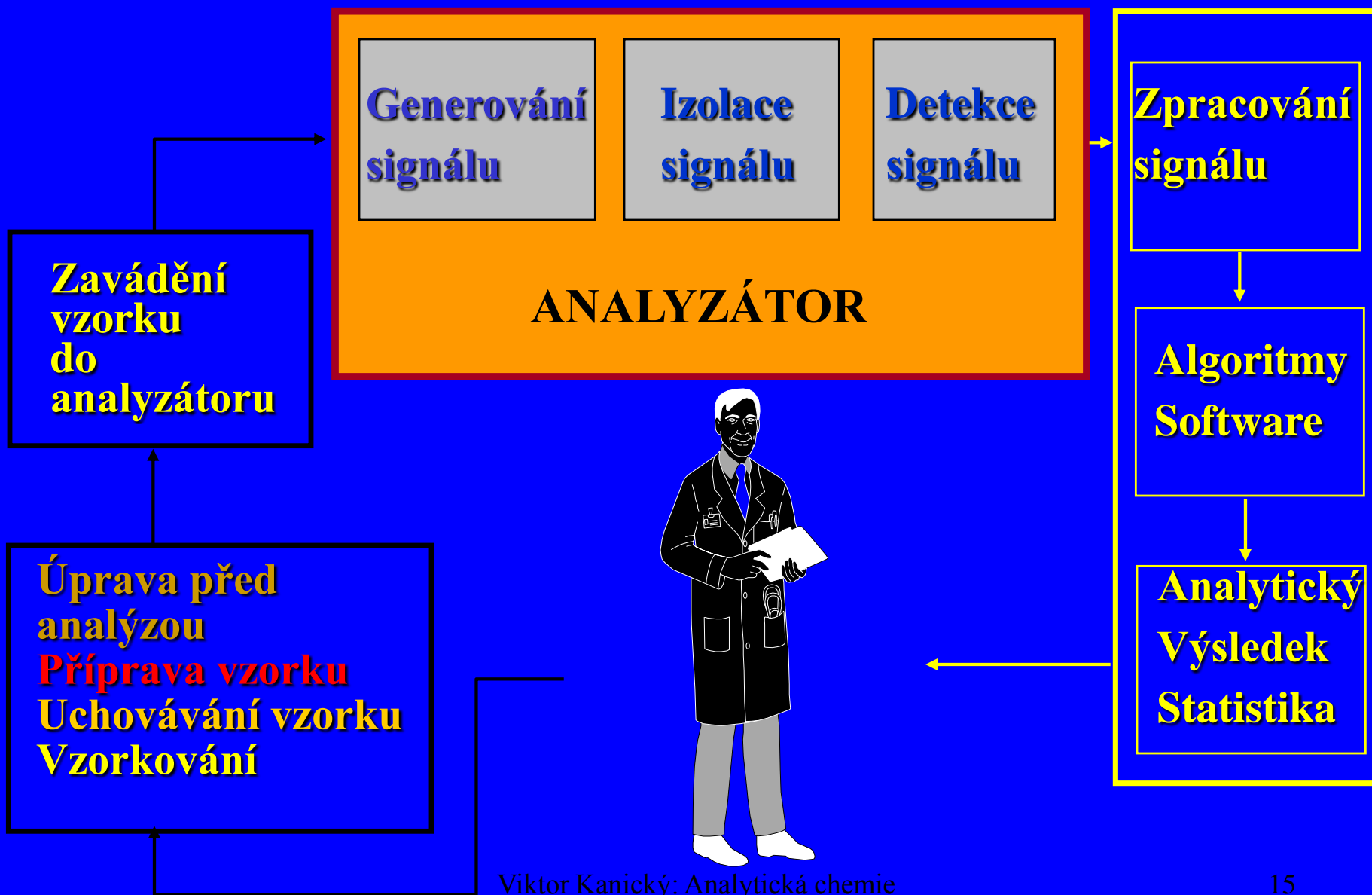
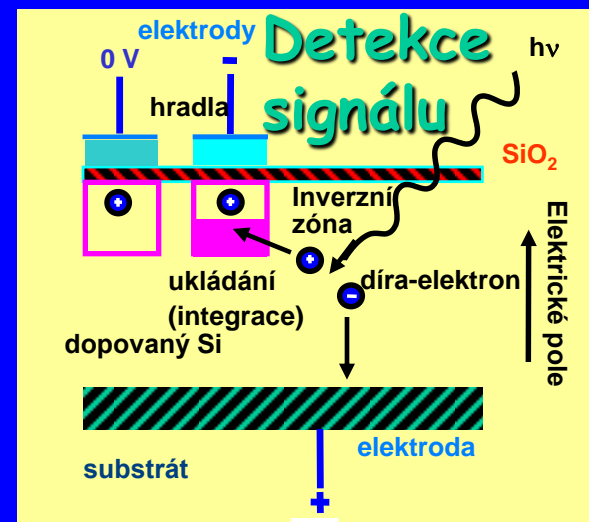


SCHÉMA ANALYTICKÉHO PROCESU

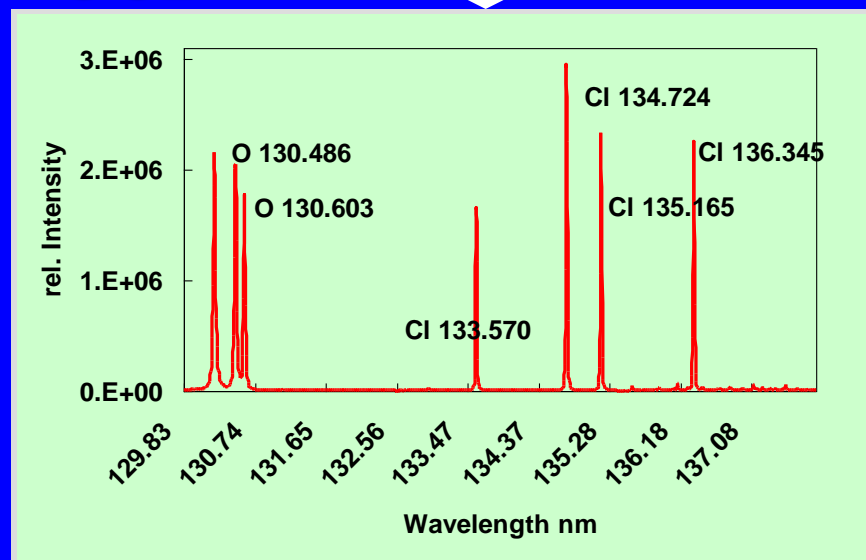


Indukčně vázané plazma



Spektrometr-polychromátor

CCD



Čárové atomové spektrum prvku

Generování signálu

Aerosol

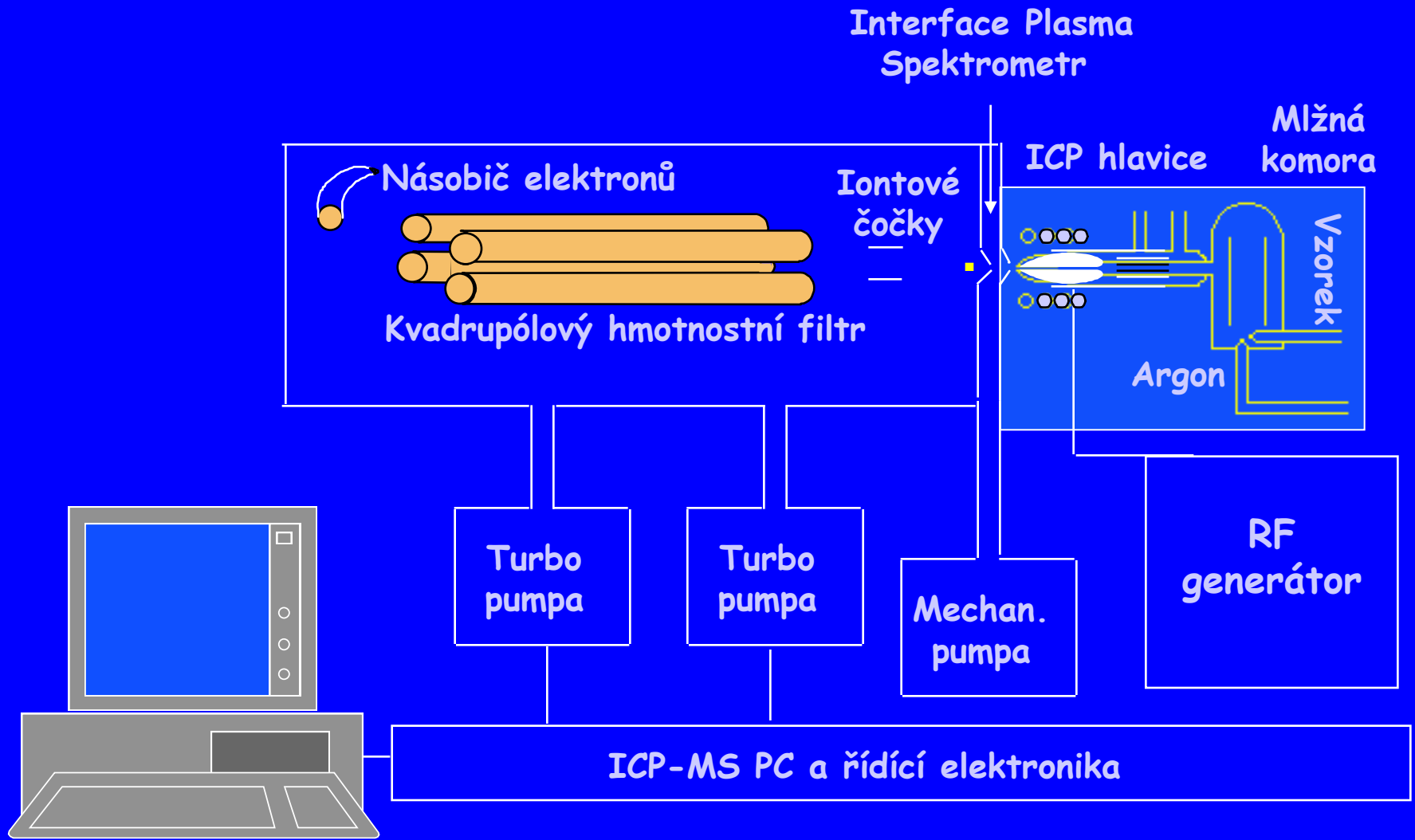
Zmlžovač

Zavádění vzorku

Nosný Ar

Roztok vzorku

Hmotnostní (anorganická) spektrometrie s indukčně vázaným plazmovým zdrojem ICP-MS



ANALYTICKÁ METODA

- **Odběr a skladování vzorku, uchovávání reprezentativního materiálu**
- **Zpracování části vzorku pro kvantitativní stanovení**
- **Vlastní stanovení**
- **Výpočet a prezentace výsledků**

DEFINICE (ISO 3534)

- **Náhodná chyba (random error) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku mění nepředpověditelným způsobem (náhodně).**
- **Systematická chyba (systematic error, bias) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku nemění, nebo se mění předpověditelným způsobem.**

ANALYTICKÁ METODA

DEFINICE (ISO 3534)

- **Přesnost (precision) = těsnost shody mezi výsledky získanými při opakovaném použití téhož experimentálního postupu za definovaných podmínek (náhodná chyba, random error)**
 - **Opakovatelnost (repeatability)**
 - **Reprodukovatelnost (reproducibility)**
- **Pravdivost (trueness) = těsnost shody mezi „pravdivou (skutečnou) hodnotou“ a střední hodnotou naměřených výsledků (soustavná chyba, systematic error, bias)**
- **Správnost (accuracy) = metoda je správná, je-li současně splněna přesnost i pravdivost výsledků**

OPAKOVATELNOST - REPEATABILITY

- ❑ Opakovatelnost představuje náhodné fluktuace naměřených hodnot analytického signálu (resp.výsledků) kolem střední hodnoty v rámci jednoho experimentu (**a series of replicates = série opakování**).
- ❑ Příčinou fluktuací je šum (**noise**): v případě emisní spektrometrie – jako příklad:
 - ❑ Výstřelový šum - **shot noise (photons)**
 - ❑ Blikavý šum - **flicker noise** (šum systému zavádění vzorku)
 - ❑ Šum detektoru - **detector noise**
- ❑ Opakovatelnost se obvykle vyjadřuje standardní odchylkou (SD) nebo relativní standardní odchylkou (RSD).

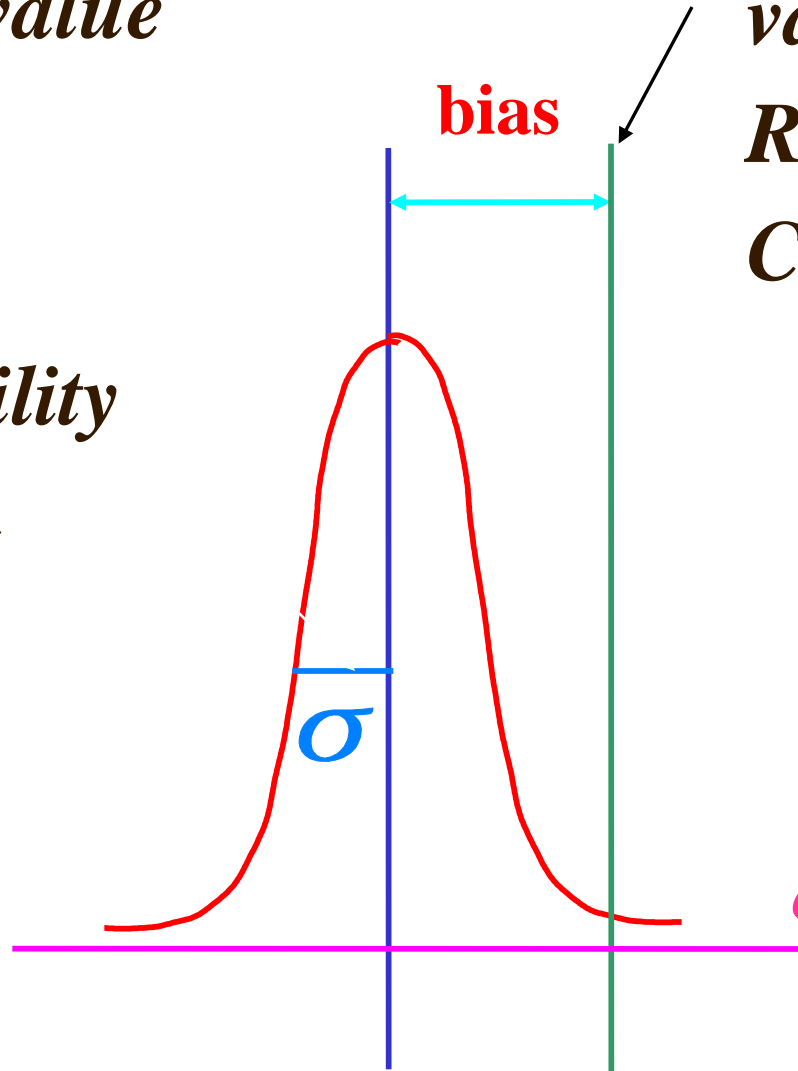
*experimental
value*

*accepted
value*

bias

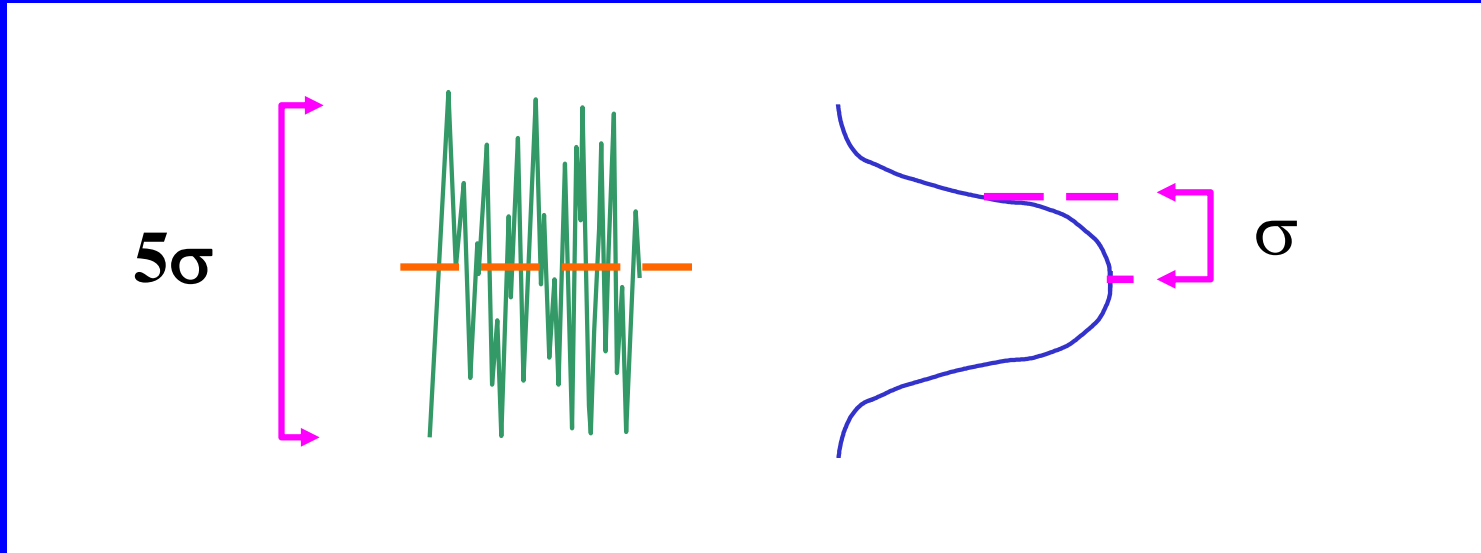
*Recommended,
Certified value*

*repeatability
precision*



concentration

Standardní odchylka a fluktuace špička-špička

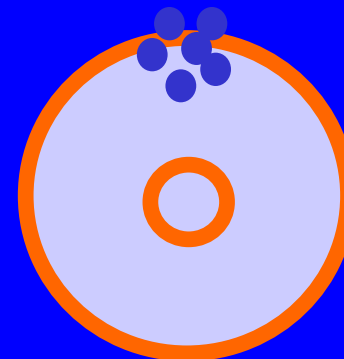
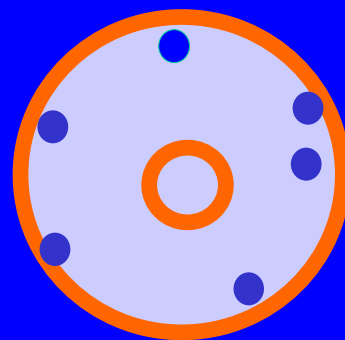
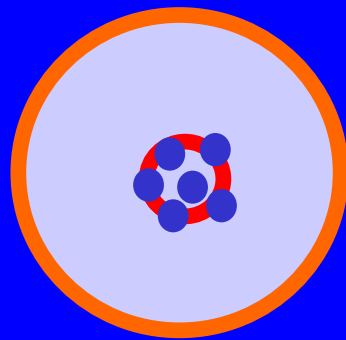


5 σ zahrnuje 99% of the populace.
Pro střední hodnotu 100 a standardní odchylku 1 jsou fluktuace mezi 97.5 a 102.5.

REPRODUKOVATELNOST- REPRODUCIBILITY

- ❑ Princip jako v případě opakovatelnosti, navíc se mění jeden další parametr.
- ❑ Reprodukovatelnost může být:
 - ❑ Mezi laboratořemi,
 - ❑ mezi operátory v jedné laboratoři,
 - ❑ mezi různými přístroji,
 - ❑ v různé dny,
 - ❑ atd...

REPEATABILITY x TRUENESS



repeatability

dobrá

špatná

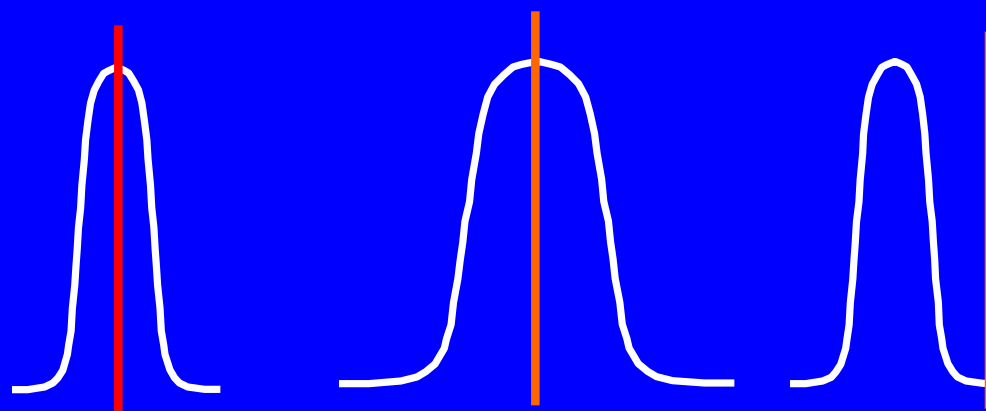
dobrá

trueness

dobrá

dobrá

špatná



PARAMETRY SOUBORŮ DAT

Aritmetický průměr

=střední hodnota

Gaussova = normálního rozdělení, n hodnot

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n}$$

Výběrová standardní odchylka

=parametr rozptýlení výběrového souboru, používá se pro n>7

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

Medián = střední hodnota

necitlivá na odlehlé hodnoty.

Pro n liché je medián souboru hodnot uspořádaných podle velikosti $X_1, \dots, X_{(n+1)/2}, \dots, X_n$ roven prostřední hodnotě z řady:

$$\bar{X} = X_{(n+1)/2}$$

Pro n sudé je medián roven průměru centrální dvojice

$$\bar{X} = \frac{1}{2} (X_{n/2} + X_{n/2+1})$$

PARAMETRY SOUBORŮ - ROZPĚTÍ

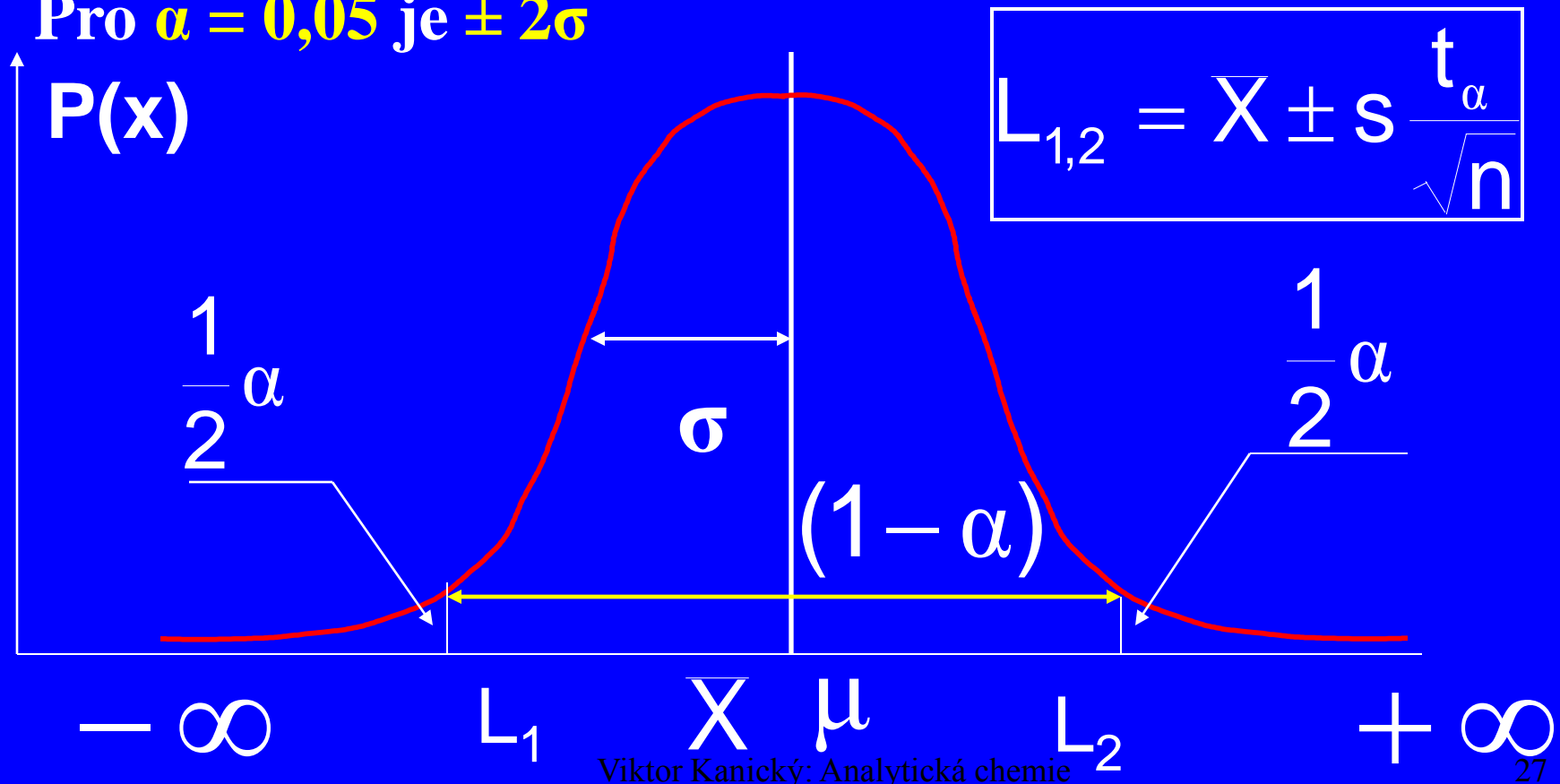
Standardní odchylka s_R souboru pro $n \leq 7$ se vypočte z rozpětí:

$$s_R = k_n \cdot R$$

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

Hladina významnosti a interval spolehlivosti průměru

Hladina významnosti α udává pravděpodobnost, že skutečná hodnota parametru neleží uvnitř tohoto $100(1-\alpha)\%$ ního intervalu. Interval spolehlivosti $L_{1,2}$ průměru \bar{X} na hladině významnosti α je interval, v němž leží správná hodnota μ s pravděpodobností $(1-\alpha)$. Pro $\alpha = 0,05$ je $\pm 2\sigma$

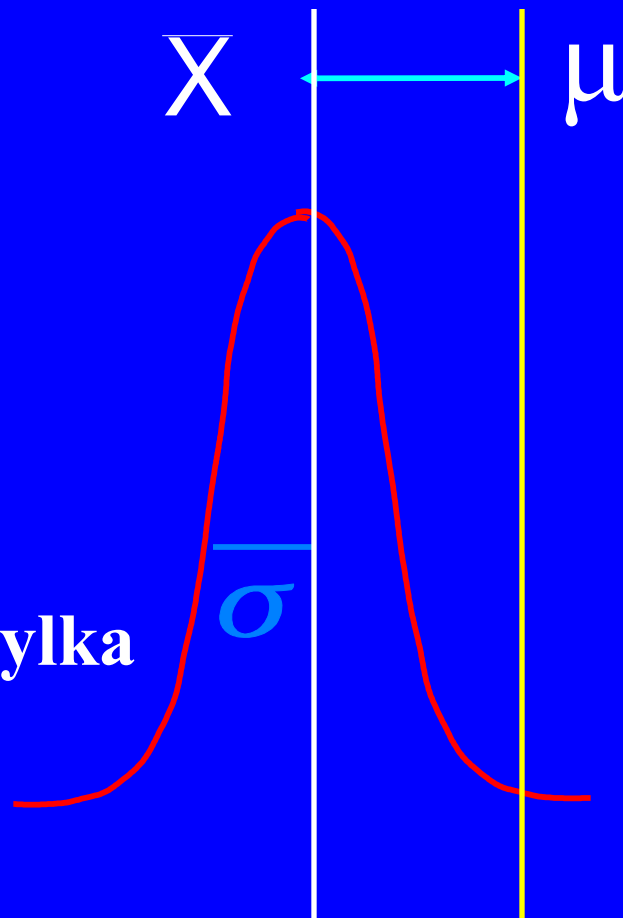


STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Porovnávání výsledků analýz.
- **Nulová hypotéza**: předpoklad, že mezi srovnávanými hodnotami není žádný jiný rozdíl než ten, který lze vysvětlit přítomností náhodných chyb.
- Nulová hypotéza H_0 se zamítá, jestliže skutečný rozdíl překročí kritickou hodnotu, která odpovídá předem zvolené hladině významnosti α .
- Riziko, že zamítneme správnou nulovou hypotézu, se označuje jako **chyba 1. druhu**, je dáno hladinou významnosti α . $P_I = 1 - \alpha$ je pravděpodobnost, že akceptujeme správnou nulovou hypotézu

PRAVDIVOST - TRUENESS

Standardní odchylka
s je odhadem σ



TEST PRAVDIVOSTI (TRUENESS)

Studentův test (Gosset) pravdivosti (trueness):

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{s / \sqrt{n}} \quad \text{Je-li } t \geq t_{\text{krit}}(v, \alpha) \quad n > 7$$

pro počet stupňů volnosti $v = n - 1$ a zvolenou hladinu

významnosti α , např. $\alpha = 0,05$ pro $P = 95\%$, pak je rozdíl

statisticky významný.

TEST PRAVDIVOSTI S POUŽITÍM ROZPĚTÍ

Lordův test (pravdivosti)

$$n \leq 7$$

$$u_n = \frac{|\bar{X} - \mu|}{R}$$

$$u_n \geq n_{\text{krit}}(n, \alpha) \Rightarrow$$

Statisticky
významný rozdíl

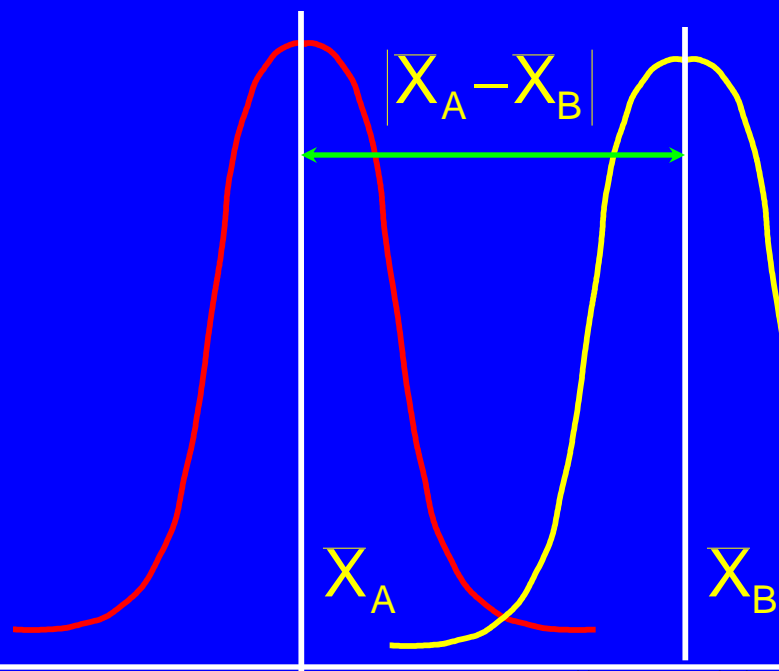
SHODNOST VÝSLEDKŮ

Moorův test shodnosti

$$n_A, n_B \leq 7$$

$$U = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B}$$

$$U \geq U_{\alpha, \text{krit}} \quad n_A \neq n_B, n_A \leq n_B$$



Lordův test shodnosti

$$u = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B} \quad n \leq 7$$

$$u \geq u_{\alpha, \text{krit}} \quad n = n_A = n_B$$

Rozdíl statisticky významný

SHODNOST VÝSLEDKŮ

Testování dvou průměrů (Studentův test)

$$\bar{X}_A, \bar{X}_B \quad n_A, n_B \quad v = n_A + n_B - 2 \quad n_A, n_B \geq 7$$

$$S_A \approx S_B$$

Jestliže je hodnota t větší než kritická hodnota t_{krit} , pak je rozdíl průměrů statisticky významný:

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s} \cdot \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \quad t \geq t_{\text{krit}}(\alpha, v)$$

$$s^2 = \frac{\sum_i (X_{iA} - \bar{X}_A)^2 + \sum_i (X_{iB} - \bar{X}_B)^2}{n_A + n_B - 2}$$

SHODNOST VÝSLEDKŮ

Testování dvou průměrů (Studentův test)

$$n = n_A = n_B$$

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{\left(s_A^2 + s_B^2\right)}} \cdot \sqrt{(n-1)} \quad t \geq t_{\text{krit}}(\alpha, \nu)$$

Je-li **t** větší než kritická hodnota, pak je rozdíl statisticky významný.

VYLOUČENÍ ODLEHLÝCH VÝSLEDKŮ

T-test; Grubbsův test: pro $n > 7$

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n \quad T_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S_n} \quad T_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S_n}$$

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad S_n = \sqrt{\frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

$$T_1, T_n \geq T_{\text{krit}}(\alpha, n) \Rightarrow \text{krajní hodnoty jsou odlehlé}$$

VYLOUČENÍ ODLEHLÝCH VÝSLEDKŮ

Q-test; Dean-Dixonův test: pro $n \leq 7$

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$$

$$Q_1 = \frac{X_2 - X_1}{R}$$

$$Q_n = \frac{X_n - X_{n-1}}{R}$$

$$3 \leq n \leq 7$$

jestliže

$$Q_1, Q_n \geq Q_{\text{krit}}(\alpha, \nu)$$

pak jsou hodnoty Q_1 a Q_n odlehlé

TYPY ANALYTICKÝCH METOD

- **Návrh ISO Guide 32 klasifikuje metody chemické analýzy podle charakteru kalibračního postupu:**
 - 1. Absolutní metody (calculable methods) –** výsledek lze vypočítat na základě vztahů plynoucích přímo z chemických a fyzikálních zákonů s použitím naměřených veličin (titrace, vážková stanovení, coulometrie)
 - 2. Relativní metody –** analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který má lineární odezvu na koncentraci stanovované složky. Rozdíly mezi kalibračními a analyzovanými vzorky nemají vliv na signál ve srovnání s velikostí nejistoty měření. Vzorky lze před měřením upravit (přizpůsobení matrice kalibračních vzorků matici analyzovaných vzorků, eliminace interferencí).

TYPY ANALYTICKÝCH METOD

3. **Srovnávací metody** (comparative) - analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který reaguje nejen na stanovované složky, ale i na změnu složení matrice. Kalibrování takové metody vyžaduje použití certifikovaných referenčních materiálů (CRM). Jedná se o rychlé metody pro kontrolu technologických procesů (vlnově-dispersní rentgenová fluorescenční spektrometrie při výrobě oceli, slitin, práškových oxidů, keramických materiálů, atd.)

ANALYTICKÝ CHEMIK

- **80% v průmyslových laboratořích, analytický chemik je řešitelem otázek a problémů**
- **Kvalitní teoretické vědomosti o používaných metodách a schopnost vyvíjet experimentální techniky a volit relevantní, optimální metody**
- **Vývoj specializovaných analytických postupů pro analýzu rutinních i jedinečných, neobvyklých vzorků, komunikace s odborníky z ostatních oborů pro získání informací o analyzovaných materiálech, schopnost zvolit kompromis mezi cenou analýzy a její správností**

PROSTŘEDÍ PRŮMYSLOVÉ ANALYTICKÉ LABORATOŘE



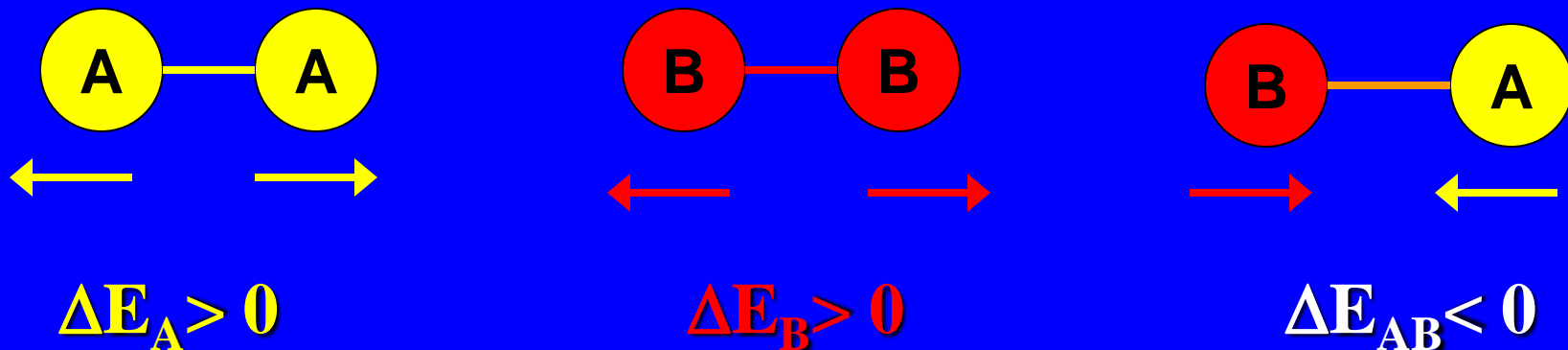
METODA ŘEŠENÍ ANALYTICKÉHO PROBLÉMU

- **znalost chemie daného problému**
- **znalost vzorkování a zpracování vzorku**
- **použití vhodných separačních metod**
- **použití správné kalibrace a standardů**
- **výběr nejlepší metody pro měření analytického signálu**

TEORETICKÉ ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

ROZPOUŠTĚNÍ LÁTEK A ROZTOKY

- **Roztok:** pevný, kapalný i plynný
- **Analytická chemie** – kapalná rozpouštědla
- **Rozpouštění** = překonávání intermolekulárních sil mezi částicemi rozpouštěné látky A = rozptýlení látky v rozpouštědle B



$$\Delta E_A + \Delta E_B + \Delta E_{AB} < 0 \Rightarrow \Delta E_{AB} > \Delta E_A + \Delta E_B$$

POVAHA SIL PŘEKONÁVANÝCH PŘI ROZPOUŠTĚNÍ

Rozpouštěná látka	Rozpouštědlo	Povaha intermolekulárních sil	Rozpustnost
Elektrolyt	Polární	Podobná	
Elektrolyt	Nepolární	Různá	
Neelektrolyt	Polární	Různá	
Neelektrolyt	Nepolární	Podobná	

ROZPOUŠTĚNÍ

Relativní permitivita $\approx \epsilon_R$ dielektrická konstanta

Dipólový moment D

- **Nepolární rozpouštědla**
- **van der Waalsovy síly**

Tuhé neelektrolyty:

Rozpustnost je dána (do 10^{-3} mol/l) $\Delta H_t =$ skupen. teplo tání \approx oddálení a rozptýlení částic

Kapaliny: mísitelnost podle ϵ_R

Plyny-nepolární molekuly:

O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 rozpustné lépe v n-pentanu, n-hexanu než ve vodě

- **Polární rozpouštědla**
- **Elektrostatické síly**

H_2O : $D = 1,84$; $\epsilon_R = 80$

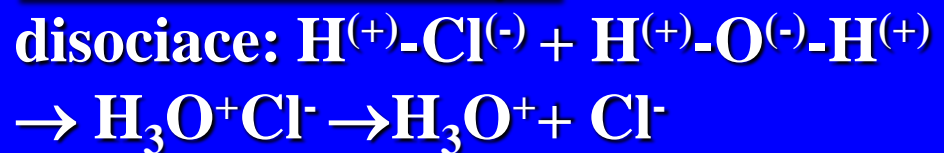
Odstínění přitažlivých sil mezi ionty v roztoku

Iontové sloučeniny: disociace



Disociační stupeň α , vodivost, silné elektrolyty, konc. \times aktivita

Polární sloučeniny: ionizace +



ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- **Tuhý elektrolyt**
 - Ionty v krystalové mřížce
 - Polární molekuly
- **Energie potřebná pro porušení vazby – získá hydratací iontů**
 \Rightarrow rozpustnost $\approx \Delta E$ (pevnost vazby, hydratace)
- **Pevnost vazby v iontových sloučeninách – mřížková energie $U = f(z, r, k)$, $z =$ náboj, $r =$ poloměr iontu, $k =$ koordinační č.**
- **$U = \text{konst. } z^2/r_0$ pro podobné ionty, $r_0 = r_K + r_A$**
 r_K, r_A - krystalografické hodnoty \Rightarrow vliv jednotlivých iontů
 $(dU/dr) = \text{konst}(z^2/r_0^2) = \text{konst}(z/r_0)^2$ čtverec iontového potenciálu, změny v řadě podobných sloučenin
- **Hydratační energie iontů E_H – je úměrná:**
 - Pevnosti vazby mezi iontem a molekulou vody (dipól) $\approx z^2/r$
 - Počtu koordinovaných molekul vody
- **Ionty poutají molekuly H_2O tím silněji, čím je větší z a menší r)**
- **Změna $E_H \approx \text{konst}(z^2/r^2) \approx z/r$**

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Iontový potenciál z/r klesá (**z** klesá, **r** roste) $\Rightarrow U, E_H$ klesají, hydratační energie klesá pomaleji, protože při větším r se koordinuje větší počet molekul vody (kompenzace poklesu)
- Rozpustnost iontových sloučenin závisí na bilanci $E_H + U$
 - Ionizace (disociace) = endotermní proces, $U > 0$
 - Hydratace = exotermní proces, $E_H < 0$
- Látka se rozpouští:
 - dobře, je-li $E_H + U < 0$, ($U < |E_H|$)
 - obtížně, je-li $E_H + U > 0$, ($U > |E_H|$)
- Rozpustnost fluoridů alkalických kovů roste $\text{LiF} \Rightarrow \text{CsF}$, protože U klesá od $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ rychleji než E_H (pokles E_H brzděn nárůstem koordinovaných molekul H_2O ($\text{Li}^+ 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}^+ 8\text{H}_2\text{O}$))

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Rozpustnost solí malého iontu (Li^+ , Na^+ , F^-) se zvětšuje s poklesem z/r protiiontu: $\text{LiF} < \text{LiCl} = \text{LiBr} < \text{LiI}$; $\text{NaF} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$; $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{KF} < \text{CsF}$
- Rozpustnost solí velkého iontu (Cs^+ , I^-) se zmenšuje s poklesem z/r protiiontu: $\text{CsF} > \text{CsCl} > \text{CsBr} > \text{CsI}$; $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$
- Rozpustnost solí středního iontu (K^+ , Rb^+ , Cl^- , Br^-) se nejdříve s poklesem z/r zmenšuje a pak mírně roste nebo je konstantní: $\text{KF} > \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI}$; $\text{RbF} > \text{RbCl} > \text{RbBr} < \text{RbI}$; $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} < \text{RbCl} < \text{CsCl}$
- OH^- = malý ion $\Rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Sr}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$
- Iontový potenciál: **3,08** **2,02** **1,77** **1,48**
- Velké ionty: PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiF_6^{2-} , CrO_4^{2-} , IO_3^- , NO_3^- : $\Rightarrow \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ (v tomto smyslu klesá z/r kationtů)

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Vliv struktury elektronového obalu - příklad Pb^{2+} a Tl^+ :

Pb^{2+}	2	8	18	32	2	PbS	PbCrO_4	PbI_2	PbCl_2
Tl^+	2	8	18	32	2	Tl_2S	Tl_2CrO_4	TlI_2	TlCl

- Podobnost Rb^+ s Tl^+ Málo rozpustné soli
 - Rozpustné hydroxidy RbOH , TlOH a karbonáty Rb_2CO_3 , Tl_2CO_3
 - Málo rozpustné $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_6]$
- Výjimka: F^- : $\text{CaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{MgF}_2 < \text{BaF}_2$ (malý ion)
- Výjimka: CO_3^{2-} : $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ (velký ion)
- Výjimka: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (velký ion)
- Vliv z/r na rozpustnost solí kationtů přechodných prvků je omezený – převažuje vliv neobsazených d-orbitalů (ligandové pole, stabilizační energie)

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- **Elektrolyty s polární kovalentní vazbou**
- **Pevnost vazby je větší, než odpovídá iontové přitažlivosti**
- **Čím menší rozdíl elektronegativit, tím pevnější vazba a tedy menší rozpustnost**
- **Příklad: podle z/r by měla být rozpustnost AgCl srovnatelná s rozpustností KCl, obecně halogenidů, pouze AgF je dobře rozpustný.**

TEORETICKÉ ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

- **Analytické reakce:**
 - Úprava vzorku (rozklad)
 - Dělení a zkoncentrování složek v roztoku
 - Vlastní stanovení
- **Hodnocení chemické reakce:**
 - Termodynamické kritérium
 - Kinetické kritérium
 - Chemická termodynamika-změna energie
 - Chemická kinetika –cesta, mechanismus, rychlost reakce
- **Analytické reakce probíhají (v roztocích)**
 - za konstantního tlaku
 - za konstantní teploty
- **Změna obsahu energie = změna Gibbsovy energie**
- **Kinetika:**
 - Iontové reakce
 - Radikálové reakce

POŽADAVKY NA ANALYTICKÉ REAKCE

1. Rychlé reakce - během promíchání (titrace)
2. Jednoznačné - bez vedlejších produktů
3. Úplnost přeměny – rovnováha → produkty

Chemická rovnováha

- Srážková teorie chemických reakcí



$N_A N_B$ – počet částic v daném objemu

Počet srážek AB je dán kombinačním číslem:

$$\begin{aligned} (N_A + N_B)! / [2!(N_A + N_B - 2)!] - N_A! / [2!(N_A - 2)!] - N_B! / [2!(N_B - 2)!] = \\ = N_A \cdot N_B \end{aligned}$$

Obdobně pro $aA + bB \Leftrightarrow A_a B_b$ je počet možných seskupení =
 $= (N_A)^a \cdot (N_B)^b / a! \cdot b!$

Okamžitá rychlost reakce

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b$$



$$v=k[A]^a \cdot [B]^b \quad v'=k'[C]^c \cdot [D]^d \quad K = k/k'$$

Termodynamická rovnovážná konstanta

$$K_a = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

Standardní termodynamické veličiny ΔG° , ΔH° , ΔS°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_a \quad T, p = \text{konst.}$$

Δ = konečný – výchozí stav, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$$\Delta G^\circ = 5,708 \cdot 10^3 \log K_a, \Delta G^\circ \approx \text{J mol}^{-1}$$

Koncentrace látková molární $c_A = n_A/V$

n_A - počet molů, V – objem

Aktivita $a_A = [A] \gamma_A$ [A]-rovnovážná koncentrace
 γ_A – aktivní koeficient, vyjadřuje rozdíly v chování:
solvatace, mezioontové elektrostatické působení
Koncentrační \times termodynamická konstanta

$$K_a = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

• **Aktivní koeficienty, teorie Debye-Hückel:**

✓ **Molální aktivní koef. γ**

✓ **Molární aktivní koef. γ**

✓ **Molární zlomek, aktivní koef. f**

- **Silné elektrolyty**

- **Debye-Hückel:**

- $-\log \gamma = 0.5115 \cdot z_i^2 \sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}]$ 25°C, z_i – náboj iontu,
 $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ iontová síla

- platí pro $c < 10^{-3}$ mol/l

- Limitní D-H vztah: $-\log y_i = 0.5115 z_i^2 \sqrt{I}$

- **Slabé elektrolyty** (za nepřítomnosti silných elektrolytů)

- Aktivita = molární koncentrace, platí pro molekuly bez náboje do $c < 0,1$ mol/l (nedisociované slabé elektrolyty)

- **Neelektrolyty** (za přítomnosti silných elektrolytů)

- Pro koncentrace $c_0 < 0,5$ mol/l a $I < 5$ je

- $$\log y_0 = k \cdot I$$

- aktivita neelektrolytů v přítomnosti iontů roste \Rightarrow jejich rozpustnost klesá (tzv. vysolování z roztoků)

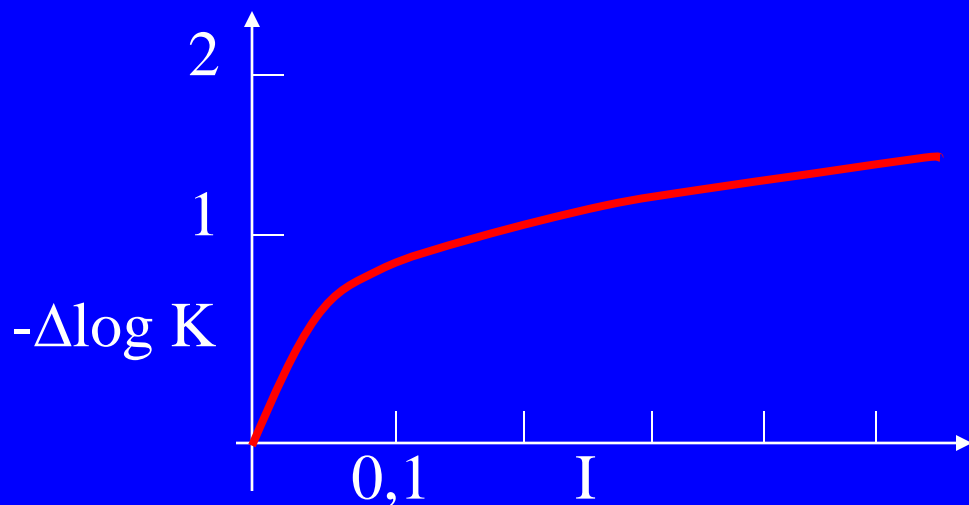
Přepočet termodynamických a koncentračních rovnovážných konstant

$$K_a = \lim (\log K) \text{ pro } I \rightarrow 0$$

$$\log K = \log (K_a) + \Delta \log K$$

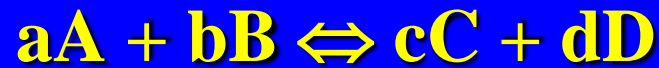
$$\Delta \log K = \log K - \log (K_a) = \Delta z_i^2 (\sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}] - 0,3I)$$

$\Delta z_i^2 =$ algebraický součet nábojových čísel, Δz_i^2 produktů >0 , Δz_i^2 výchozích látek <0



K nejvíce závisí na iontové síle při $I < 0,1$

Úplnost reakce z rovnovážné konstanty



c_A, c_B jsou výchozí koncentrace, přeměna 99,90 %

V rovnováze $[A] = [B] = 0,001c_A$, $[C] = [D] = 0,999c_A$

$$K = \frac{0,999^2}{0,001^2} = 9,98 \cdot 10^5 = 10^6 \quad \text{Je-li } K=10^6 \Rightarrow 99,9\% \text{ přeměna na produkty}$$
$$K = x^2/(1-x)^2$$

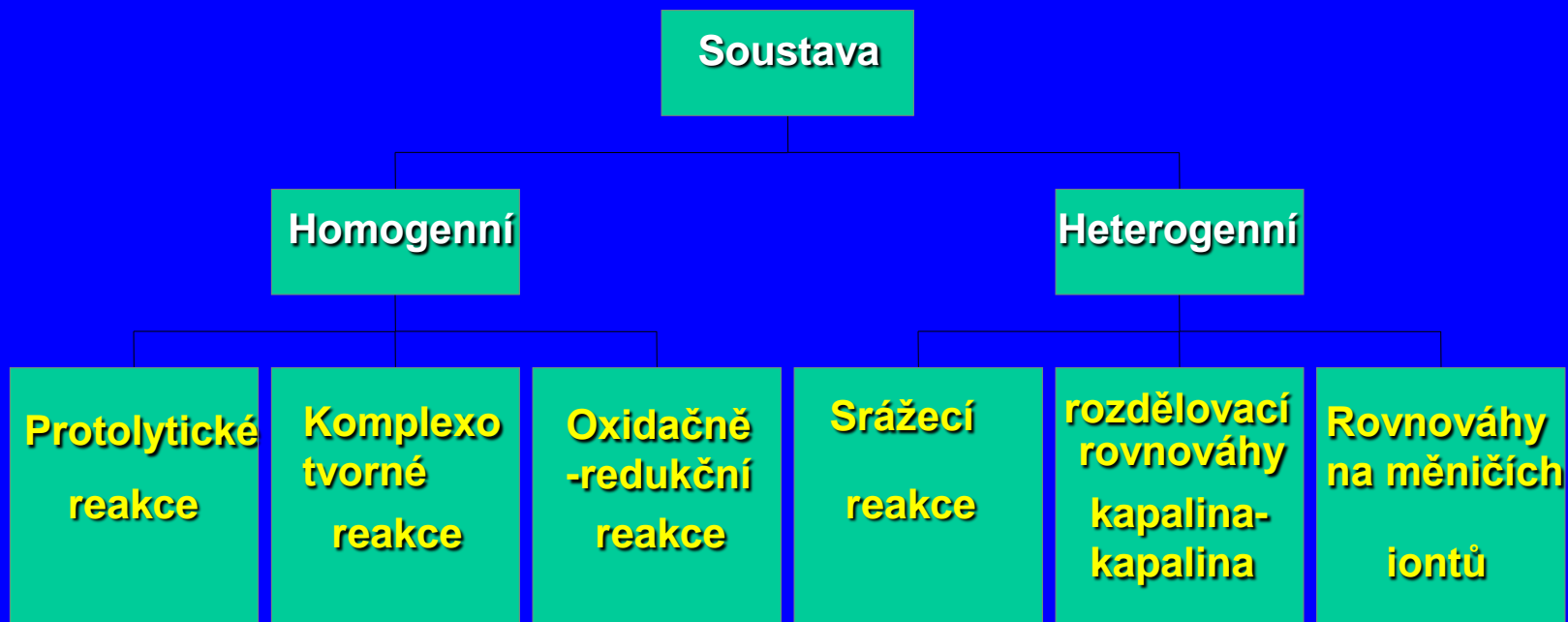
Posun rovnováhy nadbytkem činidla

(fotometrie, gravimetrie, extrakce) × rušení, vedlejší reakce

Vliv kinetiky analytických reakcí

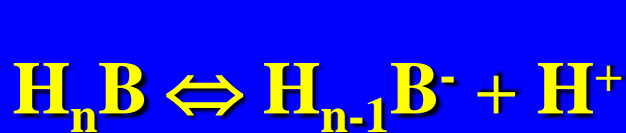
- **Poločas < 10 s, titrace, oxidačně redukční děje při $n_1 \neq n_2$ probíhají pomalu**
- **Využití v kinetických metodách – stanovení koncentrace z časových závislostí**
- **Zvýšení reakční rychlosti: zahřátím, převedením do reakčního komplexu katalyzátorem**

TYPY CHEMICKÝCH ROVNOVÁH

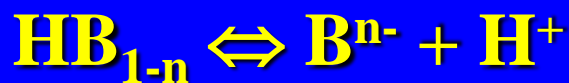


PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

Polyprotická kyselina H_nB



Postupné rovnováhy



Celková rovnováha



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_{n-1}B^-]}{[H_nB]}$$

Dílní disociační konstanta

$$K_{a2} = \frac{[H^+][H_{n-2}B^{2-}]}{[H_{n-1}B^-]}$$

$$\beta_{H_n} = \frac{[H^+]^n [B^{n-}]}{[H_nB]} = K_{a1} K_{a2} \dots K_{an}$$

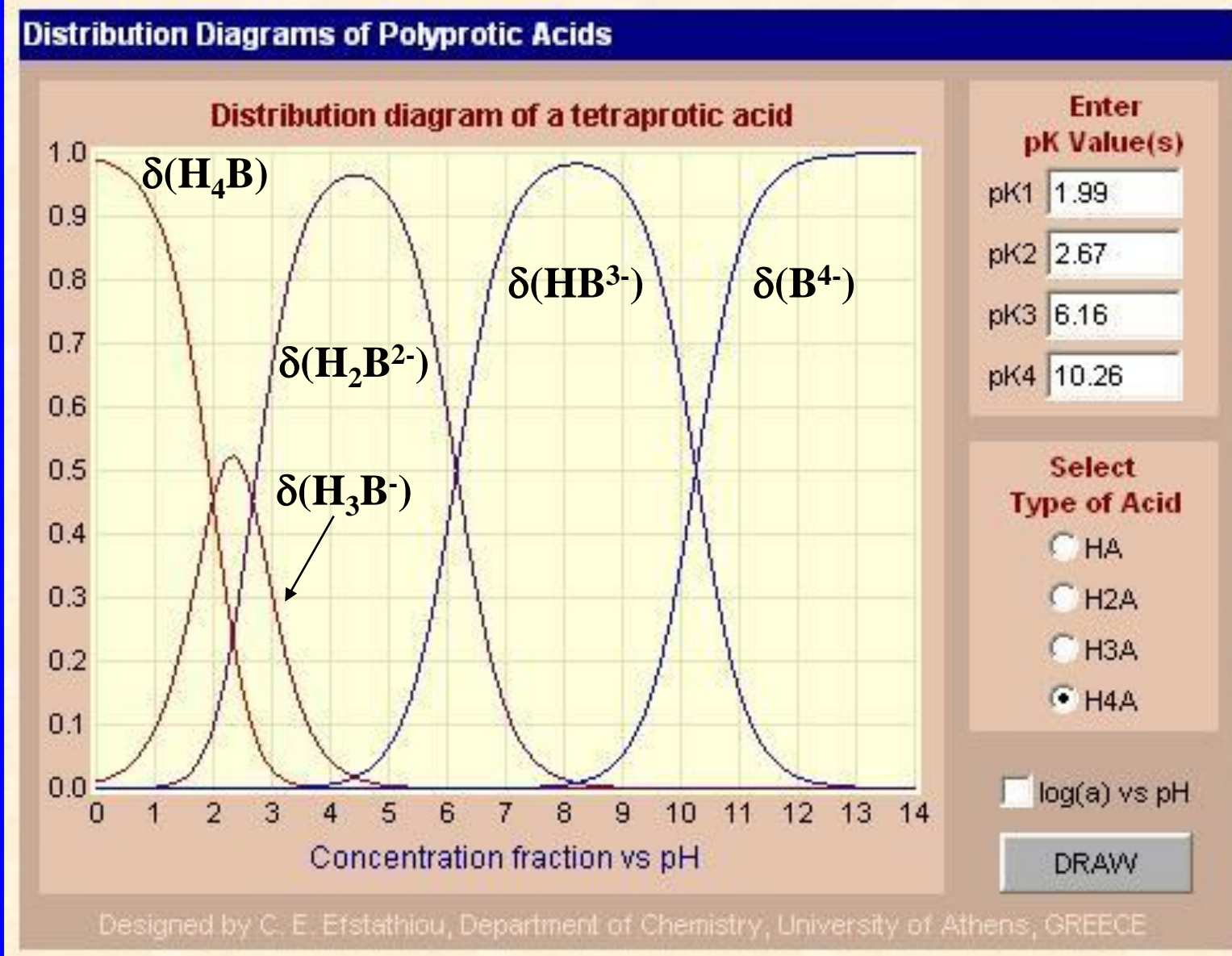
$$K_{H_n} = \frac{[H_nB]}{[H^+][H_{n-1}B^-]}$$

Dílní protonizační konstanta

Celková konstanta

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

Distribuční diagram kyseliny H₄B



PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

- 2 páry konjugované kyseliny a báze
- Acidobazická rovnováha amfiprotního rozpouštědla = autoprotolýza $2 \text{SH} \Leftrightarrow \text{SH}_2^+ + \text{S}^-$ $K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$
- Protolytická rovnováha kyseliny \longrightarrow
 $\text{HB} + \text{SH} \Leftrightarrow \text{SH}_2^+ + \text{B}^-$
 $[\text{SH}] \gg [\text{HB}], [\text{B}^-], [\text{SH}_2^+]$
 $K_{\text{SH}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{SH}]}$
- Disociační konstanta báze \longrightarrow
 $\text{NH}_4\text{OH} \Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$
- Kyselá disociační konstanta báze \longrightarrow
 $\text{NH}_4^+ \Leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$
 $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$
- $K_a K_b = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ - iontový součin vody

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- **Komplex:** koordinační sloučenina – asociační rovnováha: $m M + n L \Leftrightarrow M_m L_n$, M-centr. ion, L-ligand
- **Celková konstanta stability β_{nm}** $\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$
- **Stupňovité konstanty stability K:**
 $M + L \Leftrightarrow ML$ $K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$ $ML + L \Leftrightarrow ML_2$ $K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
 $\beta_{nm} = K_1 K_2 \dots K_n$
- **Tvorná funkce:** je to průměrný počet částic ligandu L vázaných k centrálnímu iontu M při určitém celkovém složení komplexotvorného systému \bar{n}

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- Bjerrumova tvorná funkce

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{k=1}^n k\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k}$$

c_M a c_L – celkové (analytické) koncentrace kovu a ligandu [L]

$$c_L - [L] = [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] = \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n =$$

$$= \sum_{k=1}^n [M]k\beta_k [L]^k = [M] \sum_{k=1}^n k\beta_k [L]^k$$

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

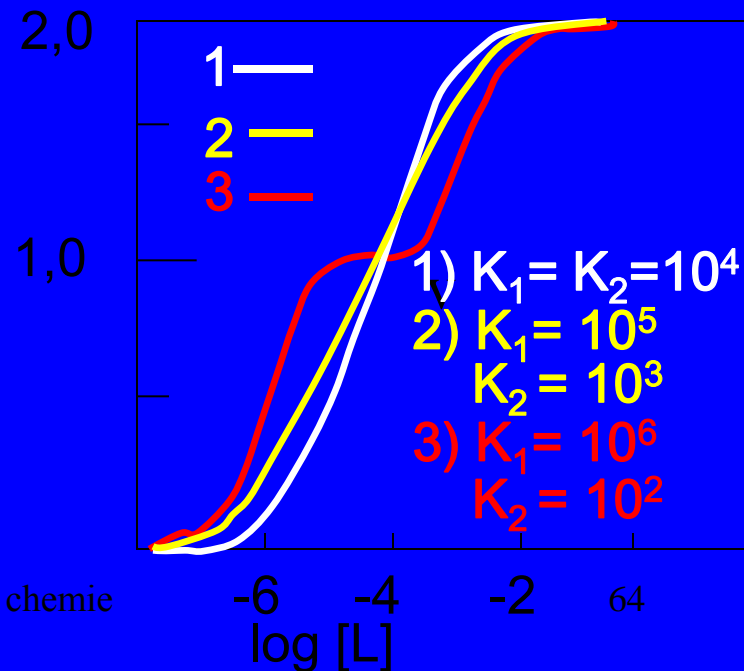
$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] + [M] \beta_1 [L] + \dots + [M] \beta_n [L]^n$$

$$= [M] \{1 + \beta_1 [L] + \dots + \beta_n [L]^n\} =$$

$$= [M] \left\{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k\right\}, [M] \text{ se v čitateli a jmenovateli vykrátí}$$

\Rightarrow vztah pro \bar{n}

Tvorná funkce $\bar{n} = f\{\log [L]\}$



KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- Poměrné zastoupení jednotlivých komplexů udává distribuční koeficient $\delta_k = [ML_k]/c_M$

$$\delta_k = \frac{\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k} = \frac{\beta_k [L]^k}{\alpha_{M(L)}}$$

$\alpha_{M(L)}$ = koeficient
komplexní rovnováhy

$$n = \delta_1 + 2\delta_2 + \dots + k\delta_k + \dots + n\delta_n$$

- Podmíněná konstanta stability komplexu

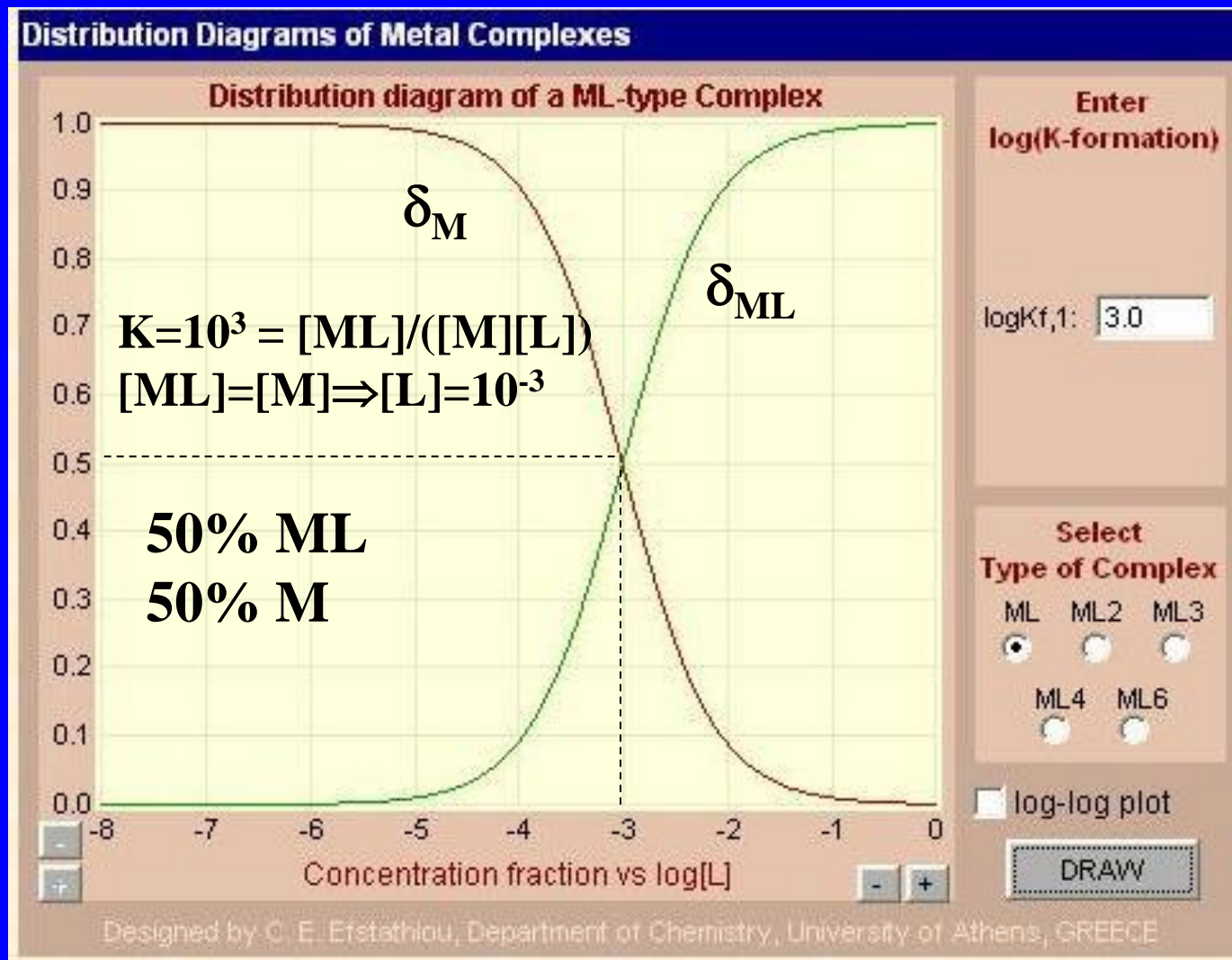
Podmíněné koncentrace (hvězdička)

$$\beta_{ML}^* = \frac{[ML^*]}{[M^*][L^*]} \quad \left[\begin{array}{l} [ML^*] = [ML] + [MHL] + \dots = \alpha_{ML} [ML] \\ [M^*] = c_M - [ML^*] = [M] + [MOH] + \dots = \alpha_M [M] \\ [L^*] = c_L - [ML^*] = [L] + [HL] + \dots = \alpha_L [L] \end{array} \right. \quad \beta_{ML}^* = \beta_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \cdot \alpha_L}$$

α_{ML} = koeficient vedlejší reakce

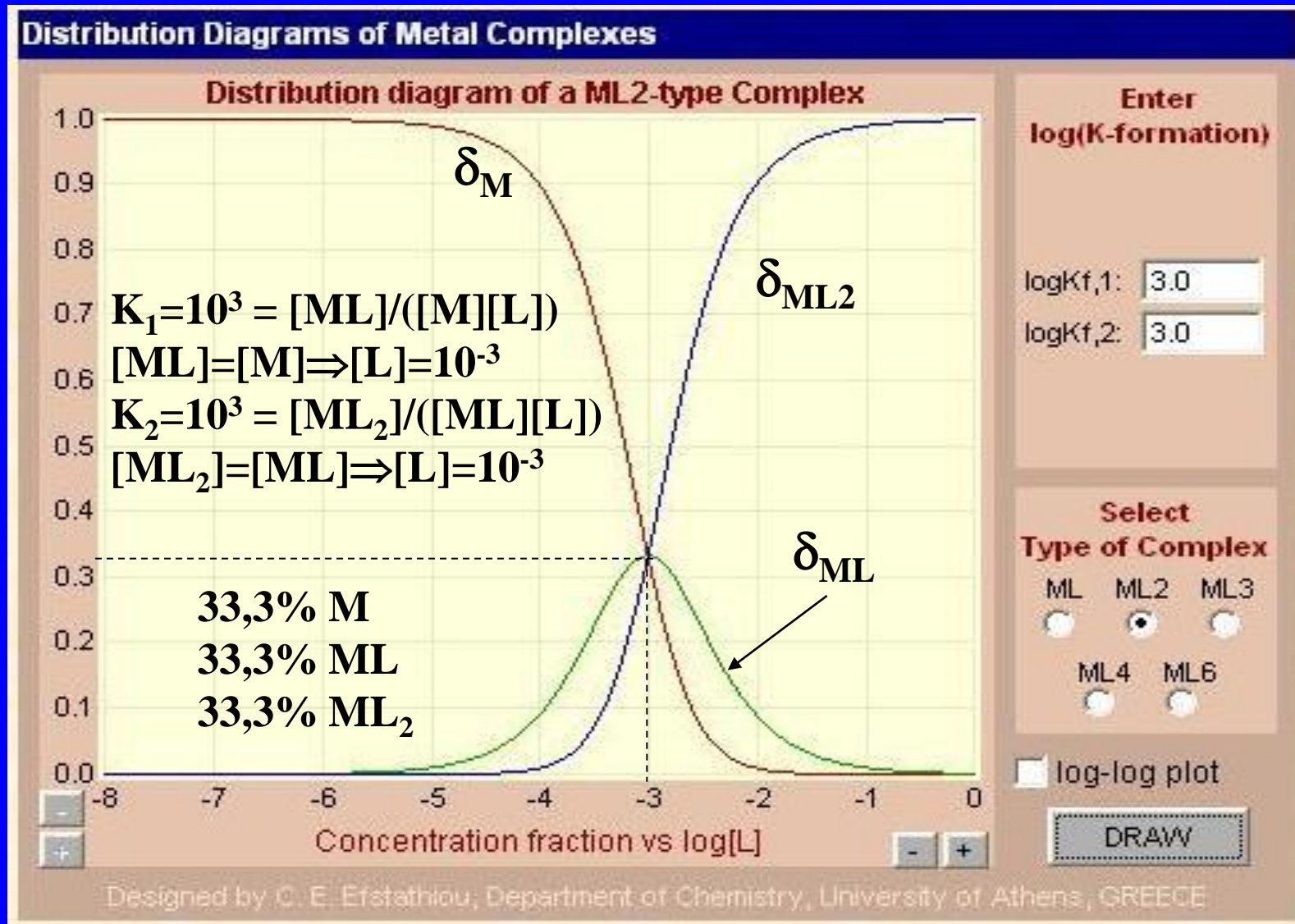
KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

Distribuční diagram komplexu ML (1:1), $\log K = 3,0$



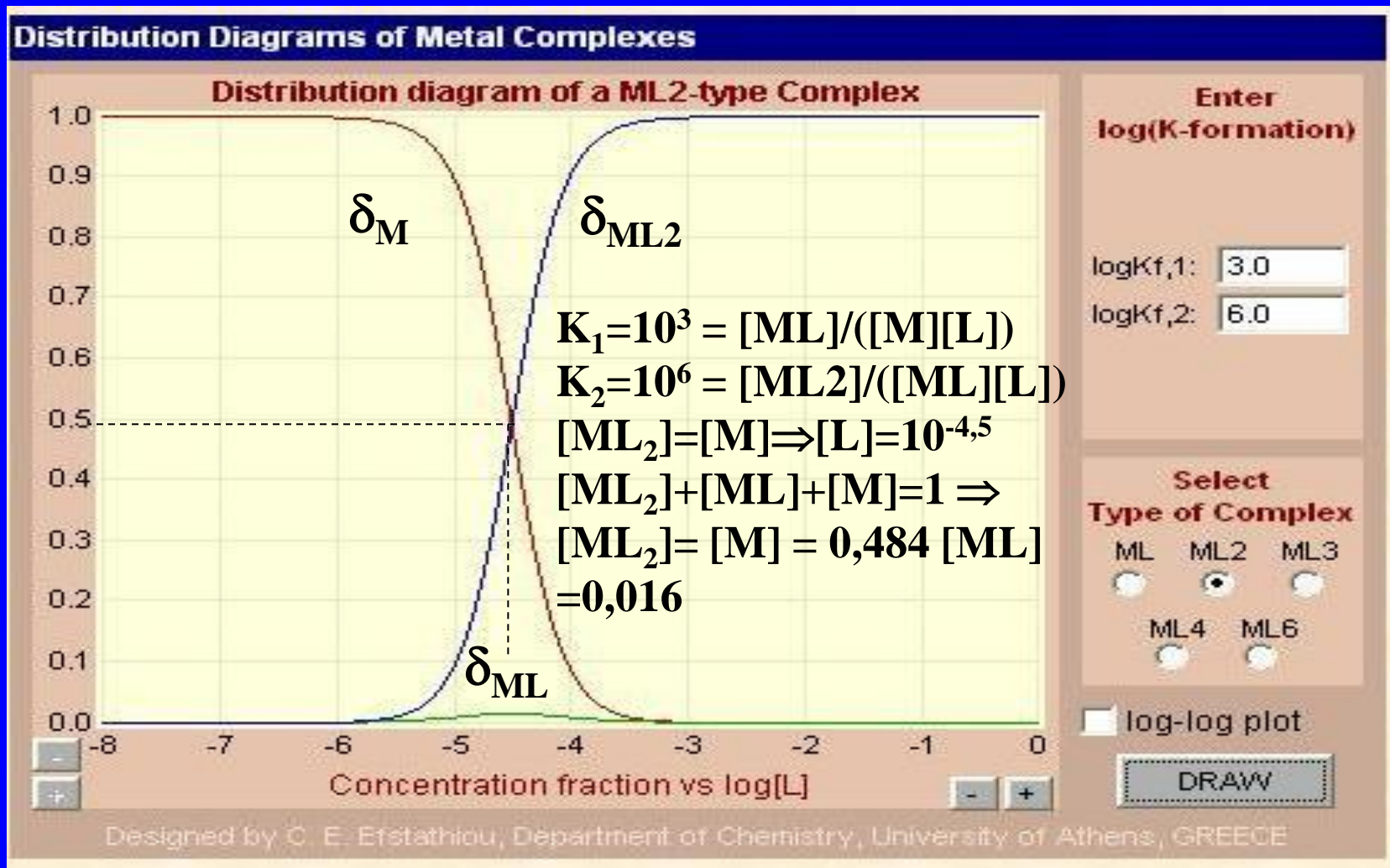
KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

Distribuční diagram komplexů ML a ML₂, log K₁= log K₂= 3,0



KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

Distribuce komplexů ML a ML₂, log K₁= 3 log K₂= 6,0



ROZPOUŠTĚCÍ ROVNOVÁHY



- **Silné elektrolyty: v polárním rozpouštědle: I + III**

- **v nepolárním rozpouštědle I + II**

- **Slabé elektrolyty: v polárním rozpouštědle I+II+III**

- **Chemický potenciál** $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ **Gibbsova energie**
Parciální molární volná entalpie

Izotermicko-izobarické děje, $G = U + pV - TS = H - TS$

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ $\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$ je práce spojená s převodem 1 molu rozpuštěné látky ze stavu o jednotkové aktivitě na aktivitu a_i

ROZPOUŠTĚCÍ ROVNOVÁHY

- Rovnováha mezi tuhou fází a nasyceným roztokem $\Delta G = 0$
- $\mu_I = \mu_{III} = m\mu_M^0 + mRT \cdot \ln a_M + n\mu_N^0 + nRT \cdot \ln a_N$
- V pevné fázi jsou konstantní a jednotkové aktivity
- $\mu_I^0 = \mu_{III}^0 + RT \cdot \ln a_M^m \cdot a_N^n$
- Součin rozpustnosti $(K_s)_a = a_M^m \cdot a_N^n$, konst. při konst. T
- $a_M = [M^{n+}] \cdot y_M$ $a_N = [N^{m-}] \cdot y_N$ $K_s = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n =$
 $= (K_s)_a / (y_M \cdot y_N) \Rightarrow$ platí pro určitou hodnotu iontové síly
- Podmíněný součin rozpustnosti $K_s^* = K_s \cdot (\alpha_{M(L)})^m (\alpha_{N(H)})^n$
- Rozpustnost elektrolytu: c [mol/l], stechiometrie sraženiny-
- $n(M_m N_n) : nM : nN = 1 : m : n \Rightarrow [M^{n+}] = m \cdot c$, $[N^{m-}] = n \cdot c$

$$\Rightarrow c = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

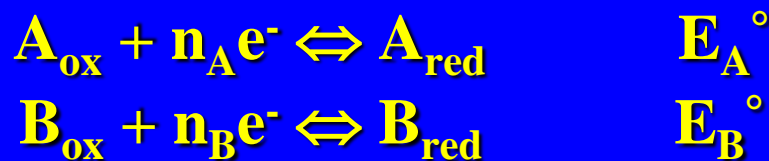
OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ ROVNOVÁHY

- Oxidoredukční děje – koná se elektrická práce \times protolytické a komplexotvorné rovnováhy
- Elektrická práce je spojena s převodem $n=n_A n_B$ elektronů z redukované formy látky B na oxidovanou formu látky A:

$$-\Delta G = n_A n_B F E^\circ$$

kde n_A , n_B jsou látková množství, F je Faradayova konstanta ($96\,484\text{ C mol}^{-1}$) a E° je standardní napětí článku.

- Redoxní páry = parciální reakce:



Nernst-Petersova rovnice:

$$E_A = E_A^\circ + [RT/(n_A F)] \ln(a_{A_{\text{ox}}}/a_{A_{\text{red}}})$$

Standardní H-elektroda, $p = 101,32\text{ kPa}$, $a_{\text{H}^+} = 1$, $c = 1,18\text{ mol/l}$
HCl, Pt čern, H_2 plynný, $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$; $E_A^0 > 0$; A_{ox} je silnější oxidovadlo než H^+

$E_A^0 < 0$; A_{red} je silnější redukuvadlo než H_2

$$-\Delta G^0 = RT \ln (K_a) \Rightarrow \log(K_a) = -\Delta G^0 / (2,303RT) =$$

$$= n_A \cdot n_B \cdot F \cdot E^0 / (2,303 RT); E^0 = E_A^0 - E_B^0 ; \text{„úplná}$$

přeměna“ (99,9 %, $K_a = 10^6$) při $n_A = n_B$ je rozdíl

standardních potenciálů potřebný nejméně 0,4 V, při

$$T = 25^\circ$$