



Fakulta rybářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

Teoretické základy chemických metod analýzy - chemické rovnováhy





Základní chemické rovnováhy

- několik typů rovnovážných reakcí ... význam pro analytickou chemii
- předpoklad...ustavují se ve vodném prostředí, protože většina reakcí v analytické chemii probíhá ve vodných roztocích



Rovnováhy v roztocích

Chemické reakce nikdy neprobíhají úplně ... po smíšení reagujících látek se tvoří produkty jen do té doby, než je dosaženo rovnovážného stavu (koncentrace látek v reakci zúčastněných se již nemění)



Rovnovážná konstanta ... $K = \frac{a_P^p}{a_A^a \cdot a_B^b}$ a ...aktivita složky v rovnovážném stavu

$$a = c \cdot \gamma \quad \gamma \dots \text{aktivitní koeficient, } \lim_{c \rightarrow 0} \gamma = 1$$

→ ve velmi zředěných roztocích se aktivita blíží látkové koncentraci:

$$K = \frac{[P]^p}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- Je-li stupeň přeměny $\geq 99,9 \%$ - reakce probíhá kvantitativně



Rovnováhy v roztocích

- **Iontová síla** – koncentrace všech iontů v roztoku
 - **Aktivita** – „efektivní“ koncentrace látky $a_A = \gamma_A \cdot [A]$
 - v reálných roztocích je navenek menší efektivní koncentrace látky než je koncentrace skutečná (iontová síla ovlivňuje velikost aktivity)
- 0,001 M HCl $\gamma = 0,966 \rightarrow a = 0,00097$ M
- 0,1 M HCl $\gamma = 0,796 \rightarrow a = 0,0796$ M
- 5,0 M HCl $\gamma = 2,38 \rightarrow a = 11,9$ M
- pouze ve velmi zředěných roztocích (10^{-4} M) lze zaměnit aktivitu za koncentraci
 - aktivity čistých tuhých či kapalných látek jsou ve zřed. roztocích jsou rovny jedné



Acidobazické (proteolytické) rovnováhy

- **Protolyt** – sloučenina, která ve vhodném rozpouštědle schopná odštěpit (kyselina) nebo vázat (zásada) proton.



HA – kyselina, B – zásada,

A – konjugovaná zásada, BH – konjugovaná kyselina

- **Amfolyty** – látky schopné vystupovat jako kyseliny nebo zásady (např. H_2O) ... mají amfoterní charakter
- Rozpouštědlo ovlivňuje chování látek

Př.:

- a) kyselina dusičná ve vodě



- b) kyselina dusičná v kyselině chloristé





Iontový produkt vody

- Voda – nejrozšířenějším rozpouštědlem v analytické chemii

- **Disociace vody:**



Rovnovážná konstanta reakce: $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

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

- **K_w** – rovnovážná konstanta označovaná jako iontový produkt (součin) vody

při $t = 25^\circ \text{C}$: $K_w \approx 10^{-14}$, $\text{p}K_w = 14$

- Při disociaci vody vzniká stejné množství H_3O^+ a OH^- iontů

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]; K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2; [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} \cong 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{pOH} \cong 7$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{pH} = 14 - \text{pOH})$$



pH

- **$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$**
(*potentia hydrogenii*)
- ***Definice = pH je rovno zápornému dekadickému logaritmu koncentrace oxoniových kationtů***
- rozmezí pH: 0-14
 - $\text{pH} < 7$ – roztok je kyselý
 - $\text{pH} = 7$ – roztok je neutrální
 - $\text{pH} > 7$ – roztok je zásaditý

pH	1	4	7	10	14
$\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+)$	10^{-1}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-14}
$\text{C}(\text{OH}^-)$	10^{-13}	10^{-10}	10^{-7}	10^{-4}	$10^0 = 1$



Acidobazické (proteolytické) rovnováhy

- **Disociace kyseliny ve vodném prostředí:**



Rovnovážná konstanta reakce → disociační konstanta kyseliny HA

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

- **Disociace zásady ve vodném prostředí:**



Rovnovážná konstanta reakce → disociační konstanta zásady B

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

(koncentrace vody v roztoku je konstantní a je zahrnuta v hodnotě disociační konstanty)



Acidobazické (proteolytické) rovnováhy

Výpočet pH roztoku silné kyseliny:

- Silné kyseliny: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4
- Silné kyseliny ve zředěném roztoku úplně disociovány
- Pro jednosytné kyseliny platí: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}]$
 - Př.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HClO}_4]$
- U vícesytných kyselin záleží na tom, kolik vodíkových iontů kys. poskytne
 - Př.: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]$
- **$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$**
 - platí pro velmi zředěné roztoky cca $[\text{HA}] < 0,001 \text{ mol.l}^{-1}$
- Pro koncentrovanější roztoky platí:
 $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$
 $a(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HA}) \cdot \gamma_{\pm}$
 $\gamma_{\pm}$ - aktivitní koeficient kyseliny (viz Analytické tabulky)



Acidobazické (proteolytické) rovnováhy

Výpočet pH roztoku silné zásady:

- Silné zásady: NaOH, KOH, LiOH, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂
- Silné zásady ve zředěném roztoku úplně disociovány
- Výpočet pH silné zásady
 - Př.: NaOH, [OH⁻] = [NaOH] → výpočet pOH = - log [OH⁻]
- **pH = 14 - pOH**
 - platí pro velmi zředěné roztoky cca $c < 0,001 \text{ mol.l}^{-1}$
- Pro koncentrovanější roztoky platí:
 - pOH = - log a(OH⁻)**
 - a(OH⁻) = c(OH⁻) · γ_±**
 - γ_± - aktivitní koeficient zásady (viz Analytické tabulky)



Acidobazické (proteolytické) rovnováhy

Výpočet pH roztoků slabých kyselin a zásad:

- Slabé kyseliny: CH_3COOH , HCOOH , H_2CO_3
- Slabé zásady: NH_3 , NH_4OH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- V roztoku nejsou zcela disociovány
- Pro výpočet nutné znát disociační konstantu dané kys. či zás.
- Pro zjednodušení výpočtu předpokládáme, že disociace je tak nízká, že koncentrace nedisociované kys. či zás. se neliší od její celkové koncentrace

Př. Odvození výpočtu pro slabou kyselinu



- $K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \rightarrow K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c(\text{HA})} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A \cdot c(\text{HA})}$
- $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\sqrt{K_A \cdot c(\text{HA})} = 0,5 \cdot (\text{p}K_A - \log c(\text{HA}))$
- Pro slabou zásadu: $\text{pOH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_B - \log c(\text{B}))$



Acidobazické (proteolytické) rovnováhy

Hydrolýza solí:

- **Soli:** vznikají reakcí kyseliny a hydroxidu (=neutralizace)
- V roztoku dochází k disociaci, př.: $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$
 - vznikají ionty H_3O^+ nebo OH^- nebo obojí
 - výsledný roztok může být kyselý, zásaditý nebo neutrální
- a) roztok soli silné kyseliny a slabé zásady $\rightarrow$ **kyselý** roztok
př.: $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- b) roztok soli slabé kyseliny a silné zásady $\rightarrow$ **zásaditý** roztok
př.: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- c) roztok soli silné kyseliny a silné zásady $\rightarrow$ přibližně **neutrální** roztok
př.: $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$



Acidobazické (proteolytické) rovnováhy

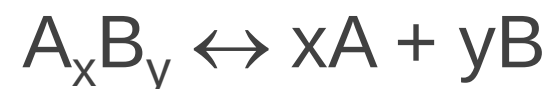
Pufry

- tlumivé roztoky
- = **konjugovaný pár kyseliny** nebo **zásady**, který je schopný udržovat v jistém rozmezí stabilní **pH** po přidání silné kyseliny či zásady do systému
- Pufry jsou obvykle **směsi slabých kyselin a jejich solí se silnými zásadami**, nebo **směsi slabých zásad a jejich solí se silnými kyselinami**
- Příklad: kyselina octová + octan sodný



Srážecí rovnováhy

- Rozpouštění málo rozpustné soli – rovnovážná reakce



Rovnovážná konstanta $K = \frac{[A]^x \cdot [B]^y}{[A_xB_y]}$

koncentrace tuhé látky v tuhé fázi konstantní – zahrnuta do rovnovážné konstanty

$$K \cdot [A_xB_y] = K_s = [A]^x \cdot [B]^y$$

- K_s – produkt (součin) rozpustnosti

Příklady součinů rozpustnosti:

Sůl	K_s	pK_s
AgCl	$1,82 \cdot 10^{-10}$	9,7
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,9
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$	97
BaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9



Srážecí rovnováhy

- K tvorbě sraženiny dochází pouze tehdy, je-li překročena hodnota součinu rozpustnosti
- Hodnoty součinu rozpustnosti slouží k:
 - Zjištění rozpustnosti soli (=zjištění její koncentrace v nasyceném roztoku)
 - Porovnání rozpustnosti jednotlivých solí
 - Určení minimální koncentrace srážecího činidla v roztoku potřebného k tomu, aby se vylučovala málo rozpustná sůl



Srážecí rovnováhy

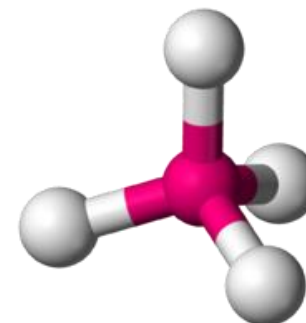
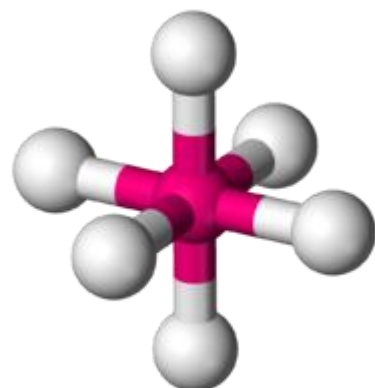
Příklady využití v analytice:

- V kvalitativní analýze: vznik sraženiny dokazuje přítomnost některých kationtů a aniontů.
- V odměrné analýze: základ argentometrických titrací (např. stanovení Cl^-)
- Ve vážkové analýze (gravimetrii): izoluje se nerozpustná sraženina stanovovaného iontu a po promytí se žíhá na vážitelnou formu.
- Při oddělování stanovovaného iontu od matrice vzorku, jejíž složky by mohly rušit vlastní stanovení.
- Turbidimetrie: měří se zeslabení světelného toku roztokem v důsledku rozptylu světla na částicích sraženiny.



Komplexotvorné rovnováhy

- Komplexy (koordinační sloučeniny) – skládají se z centrálního atomu a obklopujících ligandů
- Koordinací číslo – obvykle odpovídá počtu ligandů



- Ligandy mají volný elektronový pár, který zprostředkovává chemickou vazbu
- Ligandy jsou donorem vazebných elektronů, centrální atom kovu je jejich akceptorem
- Nejběžnější ligandy: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , CN^-
- Kationty tvořící nejstabilnější komplexy: Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}



Komplexotvorné rovnováhy

- Při tvorbě komplexních sloučenin dochází v roztoku k reakci, při níž se na centrální atom (ion kovu - M) váží některé částice (ligandy – L):



- Reakce je charakterizována rovnovážnou konstantou = konstantou stability

vznikajícího komplexu $K_{M_yL_x} = \frac{[M_yL_x]}{[M]^y \cdot [L]^x}$

- Čím je konstanta stability větší, tím pevnější je vzniklý komplex
- Převrácená hodnota konstanty stability je disociační konstanta (konstanta nestability) komplexu



Komplexotvorné rovnováhy

- **Příklady využití v analytice:**

- Kvalitativní analýze: specifické důkazy některých kationtů
např. Fe^{3+} : $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ krvavě červený komplex
- Spektrofotometrické stanovení barevného komplexu
- Využívá se maskovacích reakcí (stínění) některými komplexotvornými činidly, které poskytují s rušivým iontem stabilní komplex



Redoxní rovnováhy

- Rovnováhy srážecí, komplexotvorné, acidobazické – založeny na kombinaci (výměně) iontů
- **x redoxní rovnováhy založeny na přenosu elektronů**
- Redoxní rovnováhy se ustanovují v soustavách, ve kterých probíhají redukčně oxidační reakce
- V roztoku dochází k **přenosu elektronů mezi redukčními činidly** (donory elektronů) **a oxidačními činidly** (akceptory elektronů)
- Redoxní reakce mohou probíhat pouze v systémech, kde je přítomno jak oxidační, tak i redukční činidlo



OX = oxidační činidlo, RED = redukční činidlo, n = počet elektronů

$$K_{redox} = \frac{[\text{RED}_1]^{n_2} \cdot [\text{ox}_2]^{n_1}}{[\text{OX}_1]^{n_2} \cdot [\text{red}_2]^{n_1}}$$



Redoxní rovnováhy

- Celková redoxní reakce se obvykle rozděluje na dvě poloreakce:



- Pokud se redoxních poloreakcí účastní i jiné látky (B, D), je nutné k popisu použít obecnější rovnici:



- Sílu oxidačních a redukčních činidel v příslušné redoxní poloreakci charakterizuje redoxní potenciál, E [V], jehož velikost udává Nernstova rovnice.
- Nernstova rovnice:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^c [\text{D}]^d}{[\text{Ox}]^a [\text{B}]^b}$$

(platí při $t = 25^\circ \text{C}$; E^0 – standardní redoxní potenciál)



Redoxní rovnováhy

Příklady redoxních poloreakcí a jejich standardních potenciálů:

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

Růst síly oxidačních činidel

Růst síly redukčních činidel



Redoxní rovnováhy

Porovnávání síly oxidačních a redukčních činidel:

- Poloreakce charakterizovaná nejpozitivnější hodnotou E^0 je látka Ox nejsilnějším oxidačním činidlem
- Poloreakci již přísluší nejnegativnější hodnota E^0 je látka Red nejsilnějším redukčním činidlem
- Bude-li látka vystupovat jako redukční či oxidační činidlo závisí na vlastnostech látky, s kterou bude reagovat



Redoxní rovnováhy

- **Příklady využití v analytice:**
 - Měření „redox potenciálu“ (mV)
 - Měření koncentrace iontů ISE (mg/l)
 - měření pH
 - měření rozpuštěného kyslíku
 - Měření vodivosti (konduktometrie)



Použitá literatura

Opekar, F., Jelínek, I., Rychlovský, P., Plzák, Z., 2010. Základní analytická chemie, UK-Karolinum, Praha.