

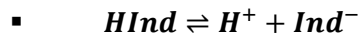
## Odmerná analýza

- meranie objemu roztoku činidla (s presnou koncentráciou), ktorý sa spotrebuje na kvantitatívny priebeh reakcie medzi činidlom a stanovovanou zložkou presne odváženej vzorky, t.j. do dosiahnutia ekvivalentného bodu
- **ekvivalentný bod**
  - nastáva ak sú v stechiometrickom pomere skúmaná látka (analyt) a odmerné činidlo
  - jeho dosiahnutie sa určuje pomocou:
    - **objektívna indikácia**
      - koniec reakcie sa určí inštrumentálnymi metódami (prístrojom)
    - **subjektívna indikácia**
      - k roztoku analytu sa pridá indikátor, ktorý pri dosiahnutí ekvivalentného bodu mení sfarbenie
- **titrácie podľa typu prebiehajúcej reakcie:**
  - **neutralizačné, acidobázické** – acidimetria, alkalimetria
  - **oxidačno-redukčné** – manganometria, jódometria
  - **zrážacie** – argentometria
  - **komplexotvorné** – komplexometria
- **odmerný roztok** (odmerné činidlo)
  - majú známu koncentráciu ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )
  - používajú sa na titráciu
  - druh roztoku závisí od typu titrácie
- **štandardizácia**
  - stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku použitím základnej látky
- **štandardy** (základné látky)
  - majú presne definované zloženie
  - jedná sa o čistú látku (max. 0,01% nečistôt)
  - vysoká molekulová hmotnosť (pre zníženie chyby merania)
  - chemicky stále látky
  - dobre rozpustné vo vode
  - kvantitatívne definovaný priebeh reakcie s odmerným činidlom
  - cenovo dostupné
  - príklady:

Základná látka	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	Ďalšie základné látky
Odmerné činidlo	$\text{HCl}$	$\text{NaOH}$	$\text{AgNO}_3$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{KIO}_3$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{CaCO}_3$ ...

- **indikátory**
  - slúžia na indikáciu ekvivalentného bodu
    - vizuálna (subjektívna)
    - inštrumentálnym meraním (objektívna)
  - vhodný indikátor sa vyberá na základe typu titrácie
  - detekcia ekvivalentného bodu sa deje pomocou zmeny sfarbenia roztoku v dôsledku zmeny štruktúry indikátora
  - použitie v malom množstve (0,1% roztoku)
  - jedná sa väčšinou o organické zlúčeniny

○ acidobázické indikátory



kyslá forma      zásaditá forma

• rovnovážna konštanta:  $K_{HInd} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$

$$[H^+] = K_{HInd} \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

farba indikátora závisí len od podielu koncentrácií kyslej a zásaditej formy a tento podiel závisí len od koncentrácie  $H^+$  (t.j. od pH),  
vzhľadom na to, že  $K_{HInd}$  je konštanta charakteristická pre daný indikátor

▪ oko vníma farebnú zmenu, ak 10% kyslej formy prejde na zásaditú a naopak

• platí teda:

○ začiatok:  $[HInd] = 10[Ind^-]$

$$[H^+]_1 = K_{HInd} \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

$$pH_1 = pK_{HInd} - 1$$

○ koniec:  $10[HInd] = [Ind^-]$

$$[H^+]_2 = K_{HInd} \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

$$pH_2 = pK_{HInd} + 1$$

• v tomto rozmedzí sa zvyčajne nachádza **funkčná oblasť indikátora**

○ rozsah pH, v ktorom sledujeme farebné zmeny indikátora

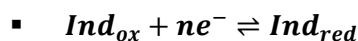
▪ **příklad:** fenolftaleín – kyslá forma (bezfarebná) – zásaditá forma (fialová)

○ redox indikátory

▪ 2 typy:

• **vratné** (napr. feroín)

• **nevratné** (farebný prechod len 1 smerom) (napr. metyloranž)



• štandardný elektródový potenciál:  $E = E_{Ind}^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$

zjednodušenie (pri 25°C):  $E = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$

▪ oko vníma farebnú zmenu, ak 10% oxidovanej formy prejde na redukovanú a naopak

• platí teda:

○ začiatok:  $[Ind_{ox}] = 10[Ind_{red}]$

$$E_1 = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

$$E_1 = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n}$$

○ koniec:  $10[HInd] = [Ind_{red}]$

$$E_2 = E_{Ind}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

$$E_2 = E_{Ind}^0 - \frac{0,059}{n}$$

• v tomto rozmedzí sa zvyčajne nachádza **funkčná oblasť indikátora**

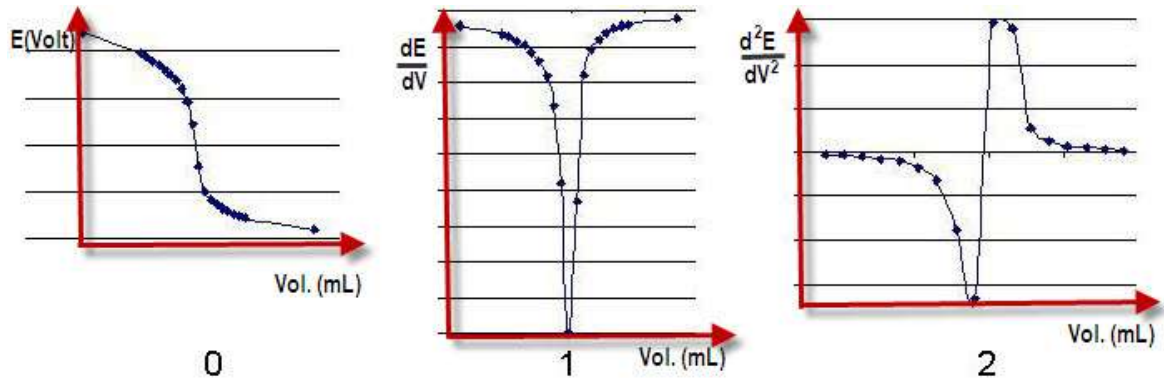
▪ **příklad:** feroín – oxidovaná forma (svetlomodrá) – redukovaná (červená)

• **používané sklo**

○ odmerné valce, odmerné banky, byrety, titračné banky, kadičky

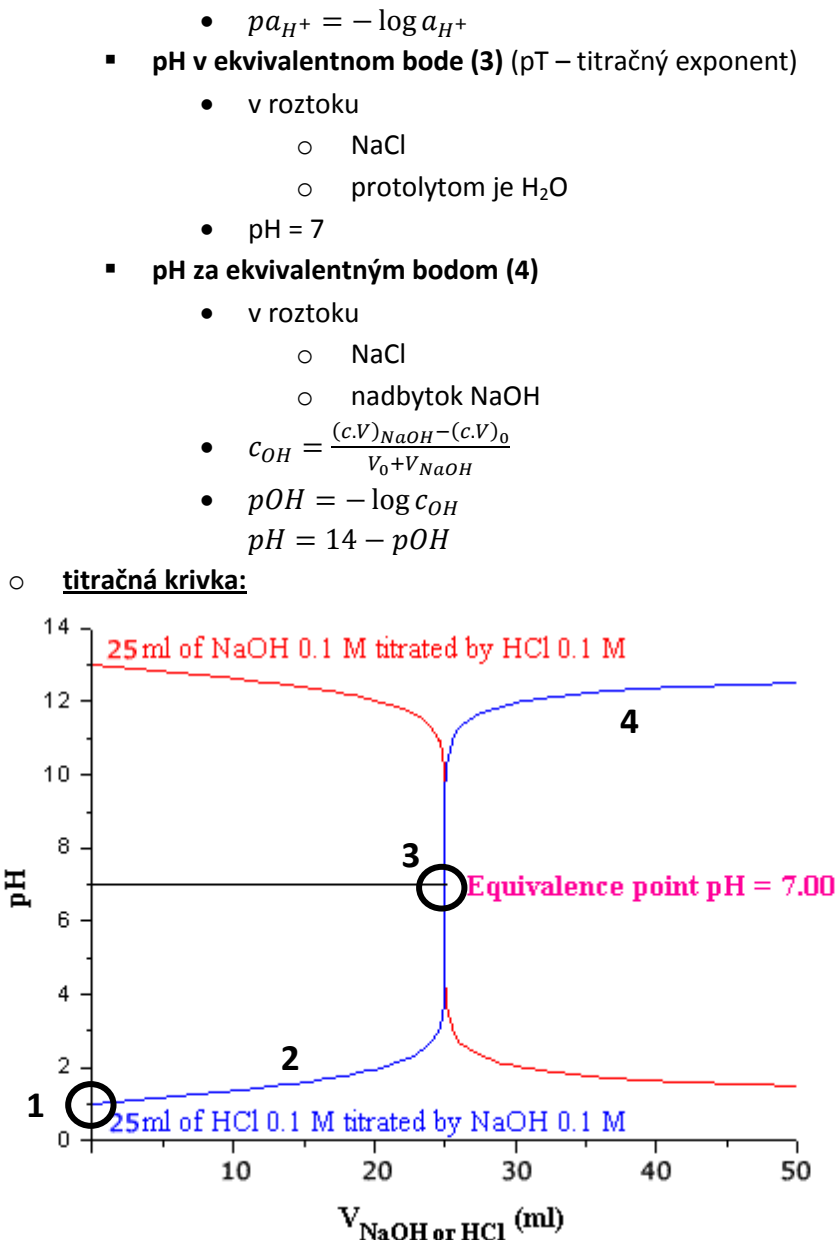
- **titračná krivka**

- grafická závislosť zmeny koncentrácie reagujúcej látky od objemu odmerného činidla
- na x-ovej osi
  - objem odmerného činidla
- na y-ovej osi
  - hodnoty merateľných veličín
    - **lineárne** závislých od zmeny koncentrácie (napr. vodivosť)
    - **logaritmicky** závislých od zmeny koncentrácie (pH, E)
- prvá a druhá derivácia titračnej krivky slúžia na presnejšie určenie ekvivalentného bodu



### Acidobázické titrácie

- **typy:**
  - *titrácia silnej kyseliny silnou zásadou*
  - *titrácia slabej kyseliny silnou zásadou*
  - *titrácia slabej zásady silnou kyselinou*
  - *titrácia slabej zásady slabou kyselinou*
  - *titrácia zmesi kyselín*
  - *titrácia viacsýtnych kyselín*
- **titrácia silnej kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH)**
  - **indikátor**
    - akýkoľvek neutralizačný indikátor s funkčnou oblasťou v rozmedzí pH 3 – 11
  - **priebeh:**
    - **pH na začiatku (1)** – ovplyvnené len koncentráciou silnej kyseliny
      - $[H^+] = c_A$
      - $a_{H^+} = [H^+] \cdot \gamma_{\pm} \quad c < 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 1$
      - $p a_{H^+} = -\log a_{H^+}$
    - **pH pred ekvivalentným bodom (2)**
      - v roztoku
        - zbytok HCl
        - NaCl (nie je protolyt) – soľ silnej kyseliny a silnej zásady
      - $c_A = \frac{(c \cdot V)_0 - (c \cdot V)_{NaOH}}{V_0 + V_{NaOH}}$
      - $[H^+] = c_A$
      - $a_{H^+} = [H^+] \cdot \gamma_{\pm}$



- **titrácia slabej kyseliny (CH<sub>3</sub>COOH) silno zásadou (NaOH)**
  - soľ podlieha hydrolýze – roztok sa zalkalizuje
    - $CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$
    - pH v ekvivalentnom bode bude teda v alkalickej oblasti (pH > 7)
  - **priebeh:**
    - **pH na začiatku (1)** – ovplyvnené len slabou kyselinou
      - $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c)$
    - **pH pred ekvivalentným bodom (2)**
      - v roztoku
        - zmes CH<sub>3</sub>COOH a CH<sub>3</sub>COONa – **tlmivý roztok**
      - $c_A = \frac{(c.V)_0 - (c.V)_{NaOH}}{V_0 + V_{NaOH}}$        $c_S = \frac{(c.V)_{NaOH}}{V_0 + V_{NaOH}}$
      - $pH = pK_A + \log \frac{c_S}{c_A}$

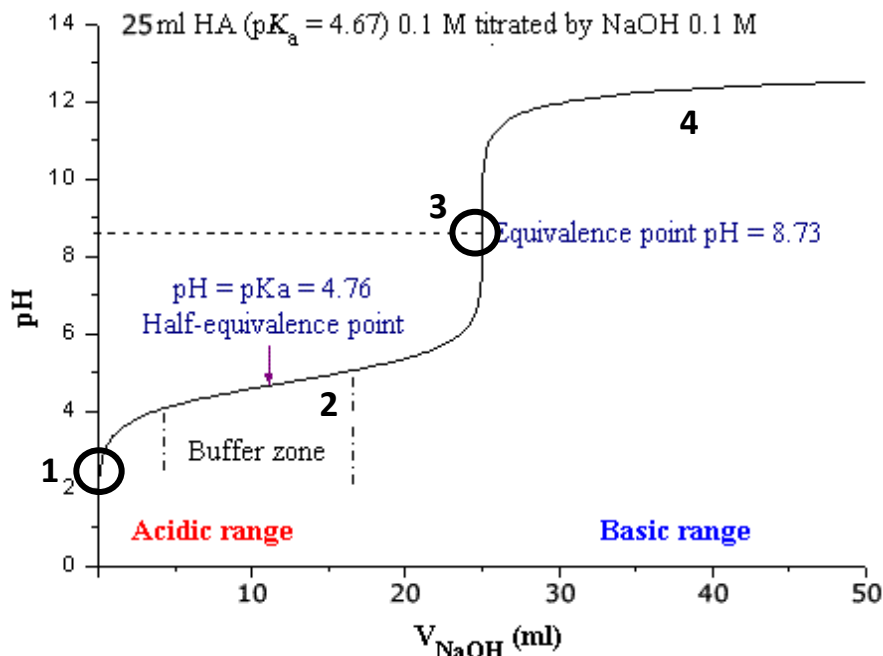
- **pH v ekvivalentnom bode (3)**

- v roztoku
  - len soľ ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) – hydrolyzuje
- $c = \frac{(c.V)_{\text{NaOH}}}{V_0 + V_{\text{NaOH}}}$
- $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \log c)$

- **pH za ekvivalentným bodom (4)**

- v roztoku
  - $\text{CH}_3\text{COONa}$  (pre výpočet pH môžeme zanedbať)
  - $\text{NaOH}$
- $c_{\text{OH}} = \frac{(c.V)_{\text{NaOH}} - (c.V)_0}{V_0 + V_{\text{NaOH}}}$
- $\text{pOH} = -\log c_{\text{OH}}$
- $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

- **titračná krivka:**



- **titrácia slabej bázy ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) silnou kyselinou ( $\text{HCl}$ )**

- soľ podlieha hydrolýze – roztok sa okyslí
  - $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
  - pH v ekvivalentnom bode bude teda v kyslej oblasti ( $\text{pH} < 7$ )

- **priebeh:**

- **pH na začiatku (1)** – ovplyvnené len slabou zásadou

- $\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \log c)$

- **pH pred ekvivalentným bodom (2)**

- v roztoku
  - zmes  $\text{NH}_4\text{OH}$  a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – **tlmivý roztok**
- $c_B = \frac{(c.V)_0 - (c.V)_{\text{HCl}}}{V_0 + V_{\text{HCl}}}$        $c_S = \frac{(c.V)_{\text{HCl}}}{V_0 + V_{\text{HCl}}}$
- $\text{pOH} = \text{p}K_B + \log \frac{c_S}{c_B}$

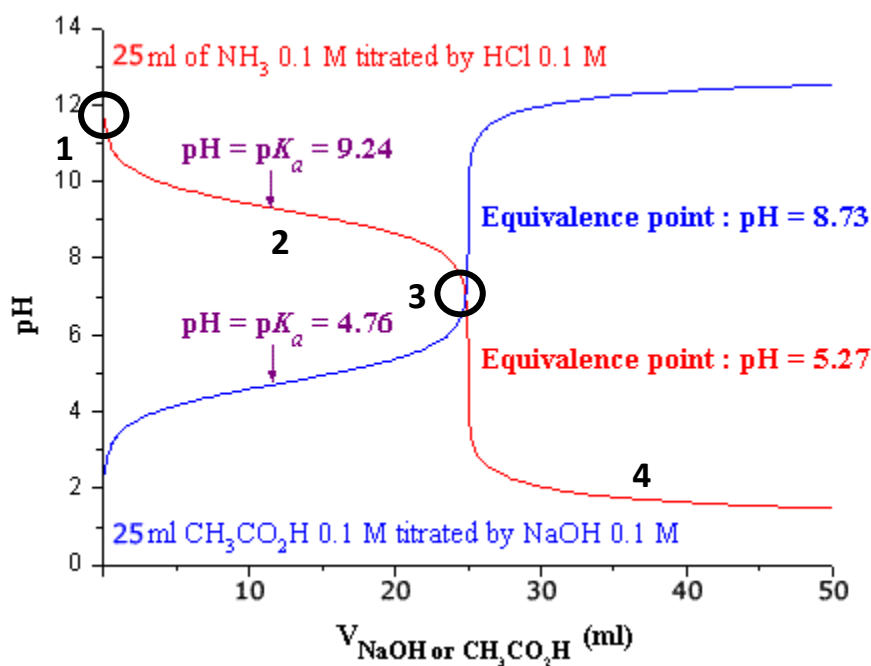
▪ **pH v ekvivalentnom bode (3)**

- v roztoku
  - len soľ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – hydrolyzuje
- $c = \frac{(c.V)_{\text{HCl}}}{V_0 + V_{\text{HCl}}}$
- $pOH = 7 + \frac{1}{2}(pK_B + \log c)$

▪ **pH za ekvivalentným bodom (4)**

- v roztoku
  - $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pre výpočet pH môžeme zanedbať)
  - $\text{HCl}$
- $c_{\text{H}^+} = \frac{(c.V)_{\text{HCl}} - (c.V)_0}{V_0 + V_{\text{HCl}}}$
- $pH = -\log c_{\text{H}^+}$

- **titračná krivka:** (s porovnaním s titráciou slabá kyselina – silná zásada)



• **titrácia slabej kyseliny ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) slabou bázou ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )**

- plochá titračná krivka – v ekvivalentnom bode veľmi malý skok, tzn. nepresná
- v praxi sa nepoužíva
- priebeh:

▪ **pH na začiatku (1)** (ovplyvnené len slabou kyselinou)

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

▪ **pH pred ekvivalentným bodom (2)**

- v roztoku
  - zmes  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

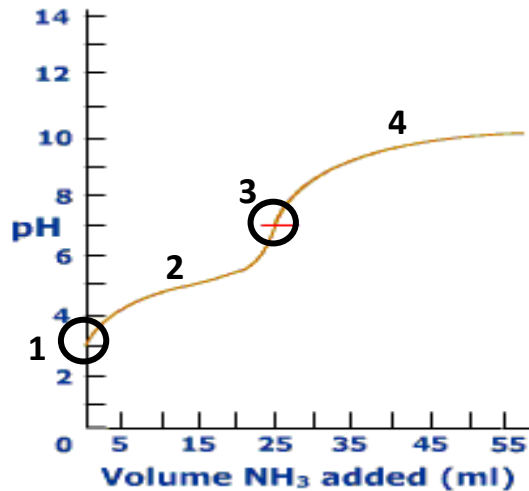
▪ **pH v ekvivalentnom bode (3)**

- v roztoku
  - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
- $pH = \frac{1}{2}(14 + pK_A - pK_B)$

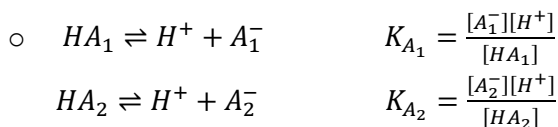
▪ pH za ekvivalentným bodom (4)

- v roztoku
  - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
  - $\text{NH}_4\text{OH}$

○ titračná krivka:



• titrácia zmesi kyselín



○ pH na začiatku:

- ak sú koncentrácie rovnaké:  $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A_1} + pK_{A_2})$
- ak nie sú koncentrácie rovnaké:  $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A_1} + pK_{A_2} + \log \frac{c_1}{c_2})$

- možnosť stanoviť silnejšiu kyselinu pri slabšej, ak:  $\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^4$

• titrácia viacsýtnych kyselín

○ priebeh:

▪ na začiatku (1)

- $\text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A_1} - \log c)$

▪ pred 1.ekvivalentným bodom (2)

- $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (tlmivý roztok)
- $\text{pH} = pK_{A_1} + \log \frac{c_S}{c_A}$

▪ v 1.ekvivalentnom bode (3)

- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A_1} + pK_{A_2})$

▪ medzi 1. a 2. ekvivalentným bodom (4)

- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a  $\text{HPO}_4^{2-}$  (tlmivý roztok)
- $\text{pH} = pK_{A_2} + \log \frac{c_S}{c_A}$

▪ v 2.ekvivalentnom bode (5)

- $\text{HPO}_4^{2-}$

pKa	
1	$\text{H}_3\text{PO}_4$
2	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
3	$\text{HPO}_4^{2-}$

- $pH = \frac{1}{2}(pK_{A_2} + pK_{A_3})$  (pre  $H_2PO_4^-$  a  $HPO_4^{2-}$ )
- medzi 2. a 3. ekvivalentným bodom (6)
  - $HPO_4^{2-}$  a  $PO_4^{3-}$  (tlmivý roztok)
  - $pH = pK_{A_3} + \log \frac{c_S}{c_A}$
- v 3. ekvivalentnom bode (7)
  - $PO_4^{3-}$
  - $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{A_3} + \log c)$
- za 3. ekvivalentným bodom
  - ako by sme pridávali NaOH do vody
- titračná krivka:

