



Inštruktážna prednáška k úlohám z analytickej chémie

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Protolytické reakcie

Teória kyselín a zásad

Teória elektrolytickej disociácie (r.1887 Arrhenius):

kyseliny - látky, ktoré pri disociácii odštepujú vodíkový kation (H^+)

zásady - látky, ktoré pri disociácii odštepujú hydroxidový anión (OH^-)

Táto definícia nemá všeobecnú platnosť, možno ju uplatniť len pre vodné roztoky.

Teória kyselín a zásad

Brönsted-Lowryho teória kyselín a zásad (v r.1923):

kyselina je látka, ktorá je schopná odštiepiť protón H^+

zásada je látka, ktorá je schopná protón prijať

Stratou protónu vzniká z kyseliny zásada, ktorá však hneď môže prijať protón

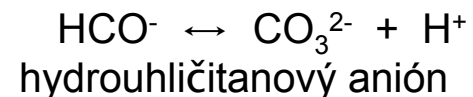
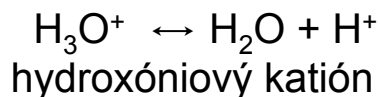
späť a opäť vzniká kyselina:



konjugovaná kyselina a zásada = konjugovaný pár

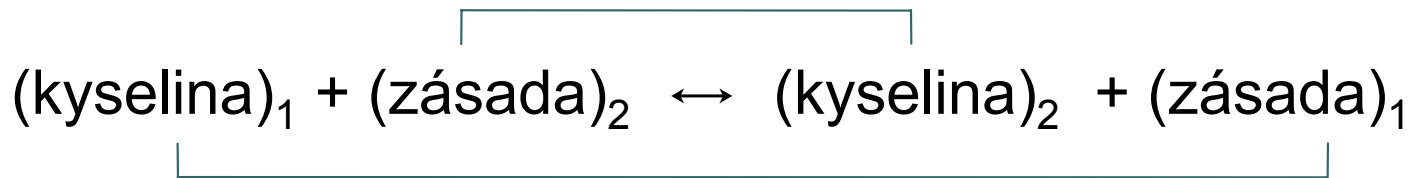
Podľa tejto teórie môže byť kyselinou alebo zásadou nielen elektroneutrálna molekula, ale aj kation

resp. anión. Dokonca existujú aj látky, ktoré sa niekedy chovajú ako kyselina inokedy ako zásada amfolyty (látky amfoterného charakteru).

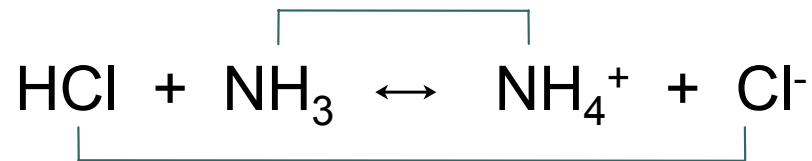


Teória kyselín a zásad

konjugovaný pár



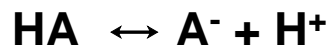
konjugovaný pár



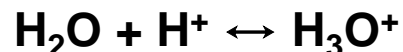
Reakčná zmes sa skladá z **dvoch párov** konjugovaných kyselín a zásad. Reakciu tohto typu nazývame **protolytickou reakciou (protolýzou)**.

Sila kyselín a zásad

Silu kyseliny posúdime podľa toho, ako ľahko odštiepi protón, t.j. ako ľahko prebehne reakcia:



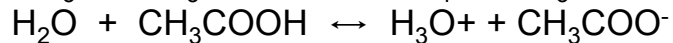
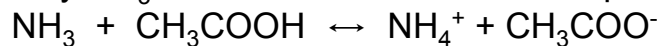
Tento proces prebieha v jednote s druhým konjugovaným párom protolýzy (ide o rozpúšťadlo, najčastejšie vodu) platí reakcia:



Predchádzajúce dve reakcie sa nazývajú acidobázické poloreakcie.

Z toho vyplýva, že sila kyselín a zásad bude závisieť nielen od kvality kyseliny alebo zásady, ale aj od toho, ako ľahko prijme zásada druhého konjugovaného páru uvoľnený protón.

Kvapalnú NH_3 má väčšiu tendenciu viazať protón ako voda. Z protolytických reakcií

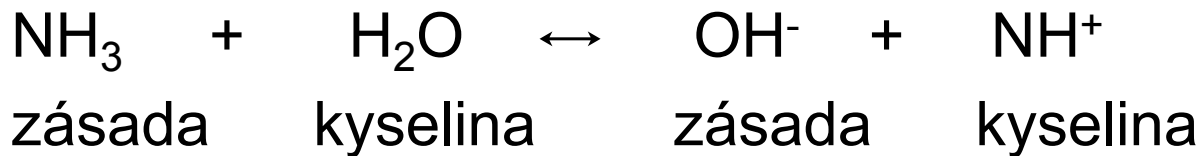
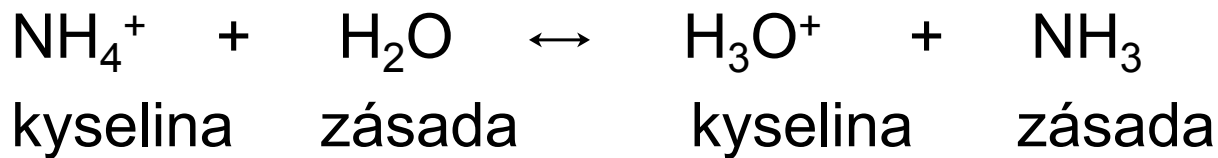


je prvá posunutá viac doprava, t.j. v amoniaku je kyselina octová silnejšou kyselinou ako vo vode.

Vplyv rozpúšťadla môže byť taký veľký, že silná kyselina v jednom rozpúšťadle sa v inom rozpúšťadle môže javiť ako zásada.

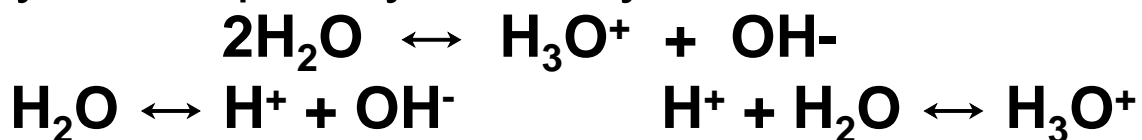
Protolytické rovnováhy vo vode

Voda patrí medzi amfolyty t.j. niekedy sa chová ako kyselina, inokedy ako zásada. Ako zásada sa chová k tým rozpusteným látkam, ktoré ľahšie uvoľňujú protón ako voda. Naopak, ak rozpustená látka púta protón pevnejšie ako voda, bude sa chovať ako kyselina.



Protolytické rovnováhy vo vode

Čistá voda, ktorá neobsahuje rozpustené látky, vykazuje iba veľmi malú elektrickú vodivosť, spôsobenú prítomnosťou iónov vzniknutých autoprotolýzou vody:



Rovnováhu tejto reakcie vyjadruje rovnica autoprotolytickej konštanty (rovnovážna konštanta autoprotolýzy vody):

$$K_v = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{resp.} \quad K_v = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Protolytické rovnováhy vo vode

Vo vodných roztokoch, ale aj v iných rozpúšťadlách sa protóny vo voľnom stave nevyskytujú, teda koncentrácia týchto iónov je veľmi nízka t.j. rovnovážna koncentrácia vody $[\text{H}_2\text{O}]^2$ sa prakticky nezmení, môže byť považovaná za konštantnú a je možné stotožniť ju s rovnovážnou konštantou K_v . Potom môžeme vyjadriť predchádzajúcu rovnicu pre rovnovážnu konštantu autoprotolýzy v zjednodušenom tvare:

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (\text{pri } 25^\circ\text{C})$$

Tento tvar rovnice nazývame ***iónový súčin vody***. Jeho číselná hodnota sa mení s teplotou.

Z rovnice pre iónový súčin vody teda vyplýva, že iba 1 mol vody je disociovaný na ióny v 10 miliónoch litrov, teda 1 disociovaná molekula vody pripadá na 556 miliónov nedisociovaných

Protolytické rovnováhy vo vode

Napriek extrémne malej koncentrácii disociovaných iónov vody, majú tieto ióny veľmi významnú úlohu v mnohých reakciách prebiehajúcich vo vodnom prostredí.

Z rovnice autoprotolýzy vody vyplýva, že v čistej vode platí, že

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Takéto roztoky, v ktorých je koncentrácia H^+ a OH^- rovnaká, považujeme za neutrálne.

Potom:

$$\begin{aligned} K_v &= [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-14} \\ \sqrt{K_v} &= [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Protolytické rovnováhy vo vode

Koncentrácie iónov H^+ a OH^- vo vodných roztokoch sú väčšinou malé (nižšie ako 1) a tiež počítat' so zápornými mocninami je nevýhodné. Aby vyjadrovanie malých koncentrácií vodíkových iónov bolo jednoduchšie, navrhol *Sørensen* používať namiesto údajov o koncentrácií záporný logaritmus tejto hodnoty, ktorý nazval **vodíkovým exponentom**, a označil symbolom **pH**:

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{alebo} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

pre čistú vodu (a neutrálne vodné roztoky), kde $[H^+]=[OH^-]$ platí vzť ah:

$$pH = -\log [H^+] = 7$$

a iónový súčin vody potom môžeme písať v tvare:

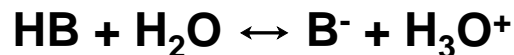
$$pK_v = pH + pOH = 14$$

Z hodnoty iónového súčinu vody vyplýva rozsah tzv. **absolútnej stupnice pH** a to od 0 po 14 (pri 25°C).

Protolytické rovnováhy vo vode

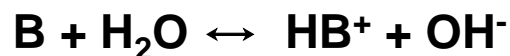
Iónový súčin vody je za daných podmienok (25°C) konštantný, hodnoty $[H^+]$ a $[OH^-]$ sú navzájom viazané tak, že keď vzrastá hodnota $[H^+]$ musí nevyhnutne klesať hodnota $[OH^-]$ a naopak.

Teda ak bude v roztoku rozpustená látka HB, ktorá ľahšie uvoľňuje protóny ako voda (t.j. látka sa chová ako kyselina voči vode), vzrastie množstvo hydroxoniových kationtov v roztoku v dôsledku protolytickej reakcie



takže $H_3O^+ > OH^-$ a potom $pH < 7$. Takéto roztoky nazývame **kyslé**.

Naopak, ak bude v roztoku rozpustená látka B ľahšie prijímať protóny ako voda (t.j. látka sa chová ako zásada voči vode), vzrastie množstvo hydroxidových aniónov v roztoku v dôsledku protolytickej reakcie



takže $OH^- > H_3O^+$ a potom $pH > 7$. Takéto roztoky nazývame **základité (alkalické)**.

Všeobecná Brönstedová rovnica na výpočet pH

Pri výpočte pH vychádzame z rovnováh, ktoré sa ustalujú v roztoku.
Pre zložky, ktoré sa v roztoku vyskytujú platí

- *látková bilancia,*

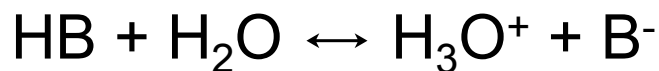
ktorá vyjadruje skutočnosť, že súčet rovnovážnych koncentrácií všetkých foriem tej istej látky sa rovná jej celkovej (analytickej) koncentrácii,

- *podmienka elektroneutrality,*

podľa ktorej platí, že súčet všetkých kladných nábojov sa musí rovnať súčtu všetkých záporných nábojov zložiek v roztoku.

Všeobecná Brönstedová rovnica na výpočet pH

Pri acidobázických reakciách kyseliny HB a jej konjugovanej zásady B⁻ s vodou sa v roztoku ustáli rovnováha

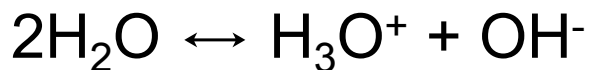


resp.



pričom disociačná konštanta je $K_{\text{HB}} = \frac{[\text{H}^+].[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$

Súčasne v roztoku existuje autoprotolýza vody, ktorá je vyjadrená vzťahom



resp.



Všeobecná Brönstedová rovnica na výpočet pH

Z podmienky látkovej bilancie vyplýva, že celková (analytická) koncentrácia je daná ako súčet rovnovážnych koncentrácií všetkých foriem danej látky, čiže

$$c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$$

Z podmienky elektroneutrality vyplýva, že súčet kladných nábojov v roztoku sa rovná súčtu záporných nábojov, teda

$$[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{alebo} \quad [\text{B}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Keď tento vzťah dosadíme do rovnice látkovej bilancie dostávame pre koncentráciu kyseliny

$$c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

odkiaľ

$$[\text{HB}] = c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

Analogickým postupom by sme pre rovnovážnu koncentráciu jej konjugovanej zásady dostali vzťah

$$[\text{B}^-] = c(\text{B}) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Všeobecná Brönstedová rovnica na výpočet pH

Keď zoberieme do úvahy rovnovážnu disociačnú konštantu K_{HB} , dosadíme do nej predchádzajúce vzťahy a upravíme, dostávame vzťah pre výpočet koncentrácie solvatovaného protónu,

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HB}} \cdot \frac{c_{(\text{HB})} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c_{(\text{B})} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

] ktorý sa nazýva *všeobecný Brönstedov vzťah* pre výpočet koncentrácie solvatovaného protónu. Po úpravách je tento vzťah vhodný na výpočet pH v roztokoch, v ktorých prebehli rôzne protolytické

Znázorňovanie acidobázických rovnováh - distribučný diagram

Názorná pomôcka pre grafické určenie pomerného zastúpenia hlavných zložiek acidobázickej sústavy

distribučný diagram

= grafická závislosť distribučných koeficientov δ jednotlivých zložiek protolytickej rovnováhy od pH

Viacsýtne kyseliny vo vodných roztokoch postupne disociujú. Pomerné zastúpenie jednotlivých produktov disociácie závisí od pH.

Znázorňovanie acidobázických rovnováh - distribučný diagram

Ak kyselina H_nB podlieha postupnej disociácii, vznikajú ióny H_nB , $H_{n-1}B^-$, $H_{n-2}B^{2-}$ až B^{n-} .

Pre pomerné zastúpenie resp. *distribučné koeficienty* δ jednotlivých súčastí, ak $c(H_nB)$ je analytická koncentrácia kyseliny, platia vzťahy

$$\delta_0 = \frac{[H_nB]}{c(H_nB)} ; \quad \delta_1 = \frac{[H_{n-1}B^-]}{c(H_nB)} \dots \text{ až } \quad \delta_n = \frac{[B^{n-}]}{c(H_nB)} \quad \text{a}$$

Keďže z látkovej bilancie kyseliny vyplýva

$$c(H_nB) = [H_nB] + [H_{n-1}B^-] + \dots + [B^{n-}]$$

po úprave platí

$$1 \equiv \delta_0 + \delta_1 + \dots + \delta_n$$

Znázorňovanie acidobázických rovnováh - distribučný diagram

Ak dosadíme do príslušných *disociačných konštánt* pre jednotlivé stupne disociácie, zodpovedajúce distribučné koeficienty δ , budú platiť

$$K_{k1} = \frac{[H^+] [H_{n-1}B^-]}{[H_nB]} \quad \text{alebo} \quad \delta_1 = \frac{K_{k1}}{[H^+]} \cdot \delta_0 \quad \mathbf{b)}$$

$$K_{k2} = \frac{[H^+] [H_{n-2}B^{2-}]}{[H_nB]} \quad \text{alebo} \quad \delta_2 = \frac{K_{k2}}{[H^+]} \cdot \delta_1 = \frac{K_{k1} \cdot K_{k2}}{[H^+]^2} \cdot \delta_0$$

až

$$K_{kn} = \frac{[H^+] [B^{n-}]}{[H_nB]} \quad \text{alebo} \quad \delta_n = \frac{K_{k1} \cdot K_{k2} \dots K_{kn}}{[H^+]^n} \cdot \delta_0$$

Znázorňovanie acidobázických rovnováh - distribučný diagram

Po dosadení vzť a) do rovníc pre vzť a) a po úprave, dostávame rovnice

$$\delta_0 = \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{H}^+]^n + K_{k1}[\text{H}^+]^{n-1} + \dots + K_{k1}K_{k2}\dots K_{kn}}$$

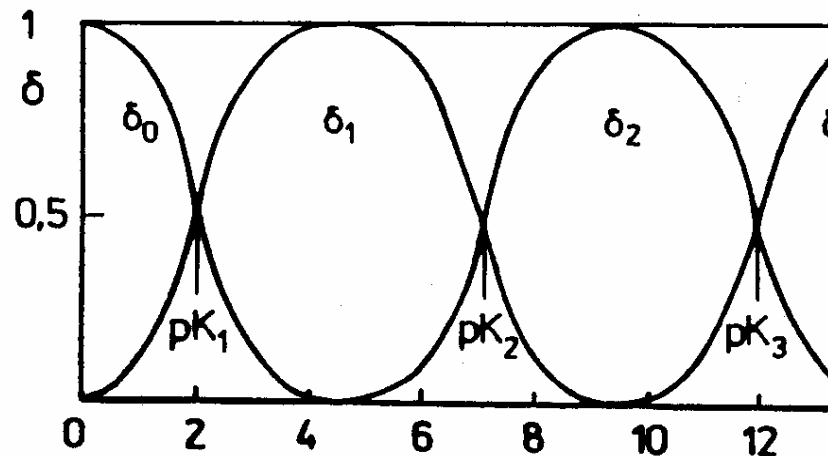
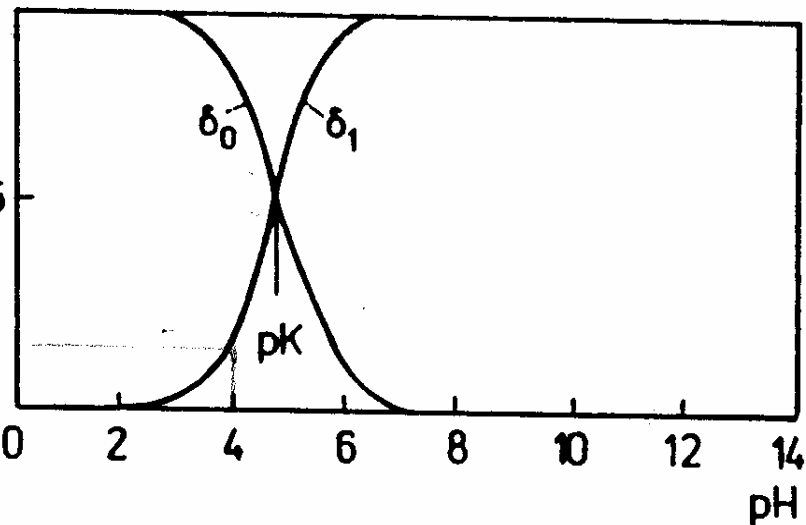
$$\delta_1 = \frac{K_{k1}[\text{H}^+]^{n-1}}{[\text{H}^+]^n + K_{k1}[\text{H}^+]^{n-1} + \dots + K_{k1}K_{k2}\dots K_{kn}}$$

až

$$\delta_n = \frac{K_{k1}K_{k2}\dots K_{kn}}{[\text{H}^+]^n + K_{k1}[\text{H}^+]^{n-1} + \dots + K_{k1}K_{k2}\dots K_{kn}}$$

Z týchto vzť a) možno vypočítať koncentráciu každej súčasti protolytickej rovnováhy, známa celková koncentrácia (analytická) $c(\text{H}_n\text{B})$, pH a konštanty K_k .

Distribučné diagramy kyseliny octovej a trihydrofosforečnej



- Z osi x, na ktorej sú znázornené hodnoty pH, vedieme kolmicu smerom hore a k nej odpočítame príslušnú hodnotu δ na osi y.
- Tento údaj vynásobený 100 nám udáva percentuálne zastúpenie sledovanej zložky.

Odmerná analýza

Odmerná analýza – titrácia

stanovenie látok, ktoré je založené na zistení objemu skúmadla (titračného činidla) potrebného na úplné zreagovanie stanovovanej zložky v analyzovanom roztoku.

Pri titrácii meriame objem skúmadla s presne známou koncentráciou, ktorý je potrebný na to, aby práve kvantitatívne prebehla reakcia medzi stanovovanou zložkou v navážke vzorky a skúmadlom t.j. aby sa dosiahol ***bod ekvivalencie***.

Ako **bod ekvivalencie** (stechiometrický bod, teoretický koncový bod titrácie) sa označuje stav, pri ktorom je pridané látkové množstvo činidla chemicky ekvivalentné látkovému množstvu prítomnej stanovovanej zložky.

Odmerná analýza

Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa pri titrácii najčastejšie stanovuje:

- **vizuálne**

- *pomocou indikátorov* - stechiometrický priebeh reakcie je indikovaný zmenou sfarbenia indikátora,
- *vznikom zákalu resp. zrazeniny,*

- **meraním vhodnej fyzikálnej veličiny,**

pri potenciometrickej titrácii sa bod ekvivalencie určuje meraním potenciálu roztoku, pri konduktometrickej titrácii meraním vodivosti roztoku, pri fotometrickej titrácii meraním absorbancie a pod.

Z objemu zisteného pri titrácii, známej koncentrácie titračného činidla a stechiometrie reakcie, môžeme na

Odmerná analýza

Požiadavky na reakciu prebiehajúcu pri odmernej analýze:

- musí byť dostatočne rýchla,
- musí prebiehať kvantitatívne a zároveň musí byť jedinou reakciou, ktorá prebieha v roztoku, ostatné látky prítomné v skúmanej vzorke nesmú s daným činidlo reagovať,
- musí existovať vhodný spôsob, ktorým stanovíme, že chemická reakcia ktorú sme použili práve prebehla, že celá stanovovaná zložka zreagovala a že je potrebné ukončiť ďalšie pridávanie titračného činidla (odmerného roztoku).

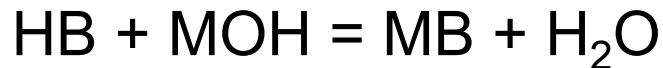
Odmerná analýza

Delenie metód odmernej analýzy podľa povahy chemických reakcií, na ktorých sú založené:

- *Acidobázické (neutralizačné) titrácie* sú založené na protolytických reakciách medzi odmerným roztokom a skúmanou vzorkou. Ak je odmerným roztokom kyselina – hovoríme o *acidimetrii*, pretože sa p titrácii odmeriava kyslý roztok. Ak odmerný roztok je zásada – hovoríme o *alkalimerii*, pretože odmeriavame zásaditý roztok. Kyselina sa teda stanovujú alkalimetricky (pomocou odmerných roztokov zásady) a zásady sa stanovujú acidimetricky (pomocou roztokov kyselín).
- *Komplexotvorné titrácie* sú založené na komplexotvorných reakciách pri ktorých vznikajú charakteristické komplexy. Špeciálnym prípadom komplexometrie je *chelatometria*, pri ktorej vzniká tzv. chelát, t.j. komplex s cyklickými útvarmi.
- *Zrážacie titrácie* sú založené na reakciách zrážacích, poskytujú málo rozpustné látky – zrazeniny.
- *Oxidačno-redukčné titrácie* - sú založené na výmene elektrónov medzi odmerným roztokom a stanovovanou látkou, pričom sa mení oxidačný

Titračné krivky acidobázických titrácií

Odmerná analýza založená na acidobázických reakciách vo vodných roztokoch využíva na stanovenie kyselín a zásad i neutralizáciu



Rovnováha tejto reakcie je posunutá vpravo v dôsledku vzniku málo disociovej H_2O .

Titračným činidlom (titrantom) je odmerný roztok silnej kyseliny alebo zásady, najčastejšie HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , NaOH , KOH .

Slabé kyseliny a zásady sa ako titranty nikdy nepoužívajú, pretože so slabými protolytmi nereagujú úplne a správnosť titrácie by bola malá. Aj indikácia bodu ekvivalencie by bola zaťažená veľkou chybou

Titračné krivky acidobázických titrácií

Titračné krivky acidobázických titrácií znázorňujú zmenu hodnoty

pH od zmeny titračného stupňa τ (%) resp. od objemu V spotrebovaného titrantu (titračného činidla) známej koncentrácie

Titračná krivka umožňuje:

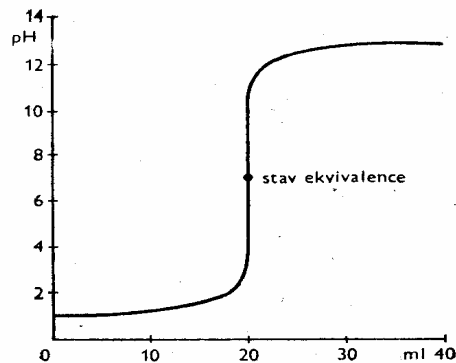
- posúdiť reálnosť uskutočnenia titrácie (celková zmena hodnoty pH od začiatku titrácie do bodu ekvivalencie má byť väčšia ako 4 jednotky pH),
- nájsť optimálny výber podmienok titrácie a koncentrácie titrantu,
- spoľahlivo určiť hodnotu pT (t.j. pH bodu ekvivalencie) a teda vypočítať látkové množstvo titrantu, potrebné na stechiometrickú reakciu stanovenia,
- zvoliť vhodný indikátor a vypočítať chybu stanovenia.

Titračné krivky acidobázických titrácií

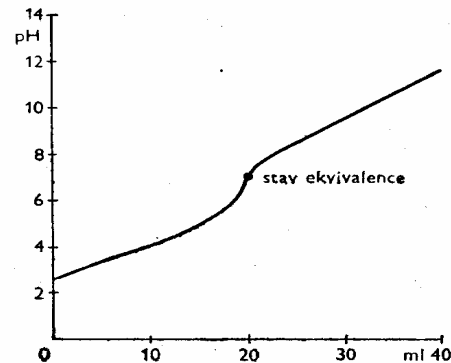
Rozlišujeme 5 typov titrácie, z ktorých každý modeluje vlastná titračná krivka:

- titrácia silnej kyseliny silnou zásadou,
- titrácia silnej zásady silnou kyselinou,
- titrácia slabej kyseliny silnou zásadou,
- titrácia slabej zásady silnou kyselinou,
- titrácia viacšýtnej kyseliny (zásady) a zmesi dvoch slabých kyselín (zásad).

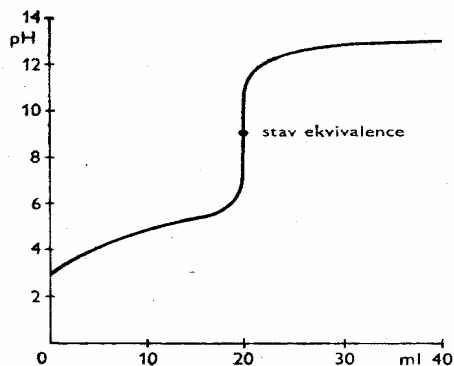
Titračné krivky acidobázických titrácií



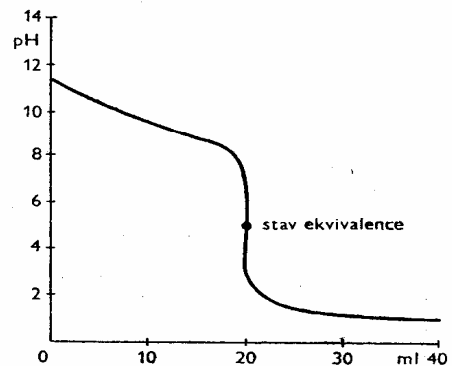
a



b



c



d

a – titrácia (neutralizácia) silnej kyseliny silnou zásadou

b – titrácia slabej kyseliny slabou zásadou

c – titrácia slabej kyseliny silnou zásadou

d – titrácia slabej zásady silnou kyselinou

Acidobázické indikátory

Vizuálnu indikáciu umožňuje tzv. **chemický farebný indikátor**, ktorý sa zámerne pridáva do reakčnej sústavy. Chemický indikátor je látka, ktorá indikuje dosiahnutie podmienok bodu ekvivalencie zmenou sfarbenia a tým umožní ukončiť pridávanie ďalších podielov titračného činidla.

Acidobázické indikátory sú slabé organické kyseliny a zásady, ktorých sfarbenie sa mení so zmenou pH. Je ich pomerne veľký počet, spravidla sa však dajú rozdeliť do troch skupín látok:

- ftaleíny (napr. fenolftaleín),
- sulfoftaleíny (bromtymolová modrá),
- azozlúčeniny (metyloranž).

Acidobázické indikátory

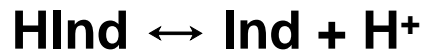
Zmena sfarbenia indikátora súvisí so zmenou jeho štruktúry a zloženia, ktorá je spôsobená zmenou pH prostredia. Sfarbenie zlúčeniny vzniká tým, že zlúčenina absorbuje niektorú časť viditeľného žiarenia (modrú, zelenú, žltú alebo červenú), čo je podmienené jej štruktúrou. Keď sa zmení štruktúra látky napr. v dôsledku zmeny pH, zmení sa aj absorpcia viditeľného žiarenia, a tým aj sfarbenie zlúčeniny.

Príklad: Pre fenolftaleín platí, že jeho acidoforma je bezfarebná, ale chinoidná forma je červená. Kyslá forma bromtymolovej modrej je žltá, zásaditá forma je modrá. Kyslá forma metyloranže je červená, zásaditá forma je žltá.

Niektoré indikátory majú jednu formu bezfarebnú a druhú sfarbenú – **jednofarebné indikátory** a niektoré majú obe formy rôzne sfarbené – **dvojfarebné indikátory**.

Acidobázické indikátory

Acidobázický indikátor ako slabá kyselina alebo zásada disociuje podľa rovnice



ktorej prislúcha disociačná konštanta

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

pričom K_{HInd} je tzv. **indikátorová konštanta** a $\text{p}K_{\text{HInd}}$ **indikátorový exponent**

Každej hodnote $[\text{H}^+]$ v roztoku zodpovedá určitá hodnota pomeru $[\text{Ind}]/[\text{HInd}]$.

U jednofarebného indikátora napr. fenolftaleínu bude jeho zásaditá forma **Ind** červená a kyslá forma **HInd** bezfarebná.

Metyloranž má kyslú formu **HInd** sfarbenú červeno a zásaditú **Ind** žltú. V prípade, keď $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}}$,
teda

keď roztok bude obsahovať rovnaké koncentrácie **HInd** a **Ind**, sfarbenie roztoku bude oranžové.

Acidobázické indikátory

Ľudské oko je schopné postrehnúť farebnú zmenu v momente, keď už 10% jednej formy indikátora premenenej na druhú formu a prestane vnímať zmenu sfarbenia, keď bude asi 90% jednej formy premenenej na druhú. S prihliadnutím na túto skutočnosť môžeme rovnicu pre indikátorovú konštantu modifikovať do tvaru

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}]} \cdot K_{\text{HInd}} \quad \text{resp.} \quad \text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1$$

Rozmedzie pH, ktoré je potom dané touto poslednou rovnicou, umožňuje pozorovať farebnú zmenu indikátora a nazýva sa **funkčná oblasť indikátora**.

Výpočet funkčnej oblasti indikátora závisí

- od citlivosti ľudského oka k rôznym farbám a nemusí byť pre všetky indikátory rovnako široko symetricky rozložená okolo indikátorového exponentu,
- od rôznych faktorov, napr. teplota roztoku, prítomnosť veľkého množstva solí alebo iných rozpúšťadiel ako je voda.

Acidobázické indikátory

Indikátor	Farba formy		Funkčná oblasť [pH] pri 20°C
	kyslej	zásaditej	
dimetylénová žltá	červená	žltá	2,9 - 4,1
bromfenolová modrá	žltá	modrá	3,0 - 4,6
metyloranž	červená	žltá	3,1 - 4,4
bromkrezolová zelená	žltá	modrá	3,8 - 5,4
metylčerveň 6,2	červená	žltá	4,4 -
bromtymolová modrá	žltá	modrá	6,0 - 7,6
fenolftaleín	bezfarebná	červená	8,2 - 10,0
tymolftaleín	bezfarebná	modrá	9,3 - 10,5

Voľba indikátora

Na indikovanie bodu ekvivalencie sa snažíme vybrať taký indikátor ktorého farebná zmena spadá čo najpresnejšie do bodu ekvivalencie. Keby táto podmienka bola splnená, pri titrácii by sa spotrebovalo teoreticky vypočítané množstvo titračného činidla. V praxi však obyčajne nastáva prípad, keď indikátor zaznamená koniec titrácie (nastane farebná zmena) tesne pred, alebo za bodom ekvivalencie. Tým vzniká tzv. titračná chyba, ktorej veľkosť v % je daná vzťahom

$$\frac{V_e - V}{V_e} \cdot 100$$

kde V_e je objem spotrebovaného titračného činidla v bode ekvivalencie a V je skutočná spotreba zistená pri titrácii

Voľba indikátora

Pri voľbe vhodného indikátora musíme dodržať tieto pravidlá:

- na titráciu volíme taký indikátor, do ktorého funkčnej oblasti spadá titračný exponent (bod ekvivalencie) stanovovanej látky,
- ak prvej podmienke vyhovuje viacero indikátorov, zvolíme ten, ktorého funkčná oblasť je užšia a ktorého farebná zmena je zreteľnejšia. Vzhľadom na citlivosť ľudského oka, najvhodnejšie sú indikátory s farebnou zmenou v modrej oblasti spektra, najt' ažšie sú postrehne žltý farebný odtieň,
- koncentrácia použitého indikátora v titrovanom roztoku má byť čo najmenšia, aby spotreba titračného činidla, ktorá je potrebná na indikátor, bola podľa možnosti zanedbateľná (aby neskresľovala konečný výsledok stanovenia). Na eliminovanie tejto chyby sa snažíme pracovať s rovnakými malými množstvami indikátora (na 3 kvapky, 1 ml apod.).

Príprava odmerných roztokov kyselín a zásad

Na výpočet výsledku odmerného stanovenia (titrácie) je potrebné poznať presnú koncentráciu použitého odmerného roztoku (titračného činidla).

Odmerné roztoky s presne známou koncentráciou tzv. **štandardné roztoky**, možno priamo pripraviť iba z čistých látok s presným stechiometrickým zložením.

Najbežnejšie používané odmerné roztoky kyselín - roztoky HCl a H₂SO₄.

Najčastejšie používané odmerné roztoky hydroxidov - roztoky KOH a NaOH.

Zloženie týchto roztokov sa časom mení. Kyseliny prchajú, absorbujú vodu, pohlcujú plyny z ovzdušia. Zásady pohlcujú oxid uhličitý zo vzduchu, sú hygroskopické.

Preto sa štandardizujú na vhodné **základné látky**.

Príprava odmerných roztokov kyselín a zásad

Základnou látkou sa rozumie látka, ktorú možno použiť na stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov. Musí spĺňať požiadavky:

- *definované zloženie*, množstvo nečistôt nesmie byť väčšie ako 0,1%,
- *stálosť na vzduchu*, nesmie sa samovoľne oxidovať vzdušným kyslíkom, ani reagovať so zložkami vzduchu,
- *dobrá rozpustnosť vo vode*,
- *rýchla, stechiometricky úplná reakcia s odmerným činidlom* bez vedľajších reakcií,
- *ľahké určenie bodu ekvivalencie*,
- *cenová prístupnosť základnej látky a neškodnosť* z hľadiska bezpečnosti pri práci,
- *väčšia molekulová hmotnosť základnej látky*, táto požiadavka súvisí so znížením chýb pri navažovaní.



Technika prípravy roztokov

Vypočítané a presne navážené množstvo chemickej látky kvantitatívne preniesieme do kadičky a rozpustíme v malom objeme destilovanej vody. Obsah kadičky opäť kvantitatívne preniesieme do odmernej banky s požadovaným objemom a doplníme destilovanou vodou po značku. Banku uzavrieme a niekoľkokrát prevrátíme hore dnom, aby sme roztok dokonca premiešali.

Príprava a štandardizácia odmerných roztokov kyselín

Odmerné roztoky silných kyselín (sírová, chlór vodíková, dusičná, chloristá) sa najčastejšie pripravujú riedením koncentrovaných roztokov. Ak je ich koncentrácia dostatočne presne známa, možno pripraviť odmerné roztoky požadovanej koncentrácie presným odmeraním a zriedením vypočítaného objemu.

Na štandardizáciu takto pripravených odmerných roztokov sa najčastejšie používajú základné látky:

- uhličitan sodný, hydrogenuhličitan draselný a tetraboritan disodný
- na vizuálnu indikáciu sa používajú indikátory s prechodom v *kyslej oblasti* pH (metyloranž, brómfenolová modrá, brómkrezolová zelená, metylčerveň).

Príprava a štandardizácia odmerných roztokov zásad

Na prípravu odmerných roztokov silných zásad sa využíva hlavne NaOH a KOH. Pri príprave týchto roztokov rušivo pôsobia uhličitany, ktoré sú časťou súčasťou tuhých komerčne vyrábaných hydroxidov.

Vypočítaný návažok tuhého KOH sa rozpustí v potrebnom množstve vody a roztok sa doplní etanolom. Po 24 hodinách sa odstráni na dne nádoby usadený nerozpustný uhličitan draselný a číry roztok sa uchová tak, aby bol chránený pred prístupom vzdušného CO₂.

Odmerné roztoky NaOH sa pripravujú riedením koncentrovaných roztokov, v ktorých je uhličitan sodný takmer nerozpustný, alebo ak malé množstvá uhličitanu pri práci nevadia, možno odmerné roztoky NaOH pripraviť priam navážením tuhej látky.

Pri štandardizácii odmerných roztokov zásad má na voľbu základnej látky vplyv pK kyseliny, ktorú ideme stanovovať a vlastnosti indikátora, ktorý použijeme.

Pri použití indikátora s prechodom v *kyslej oblasti* (metylčerveň) je potrebné štandardizáciu roztoku hydroxidu použiť kyselinu šťavelovú, amidosírovu a štandardné roztoky silných kyselín.

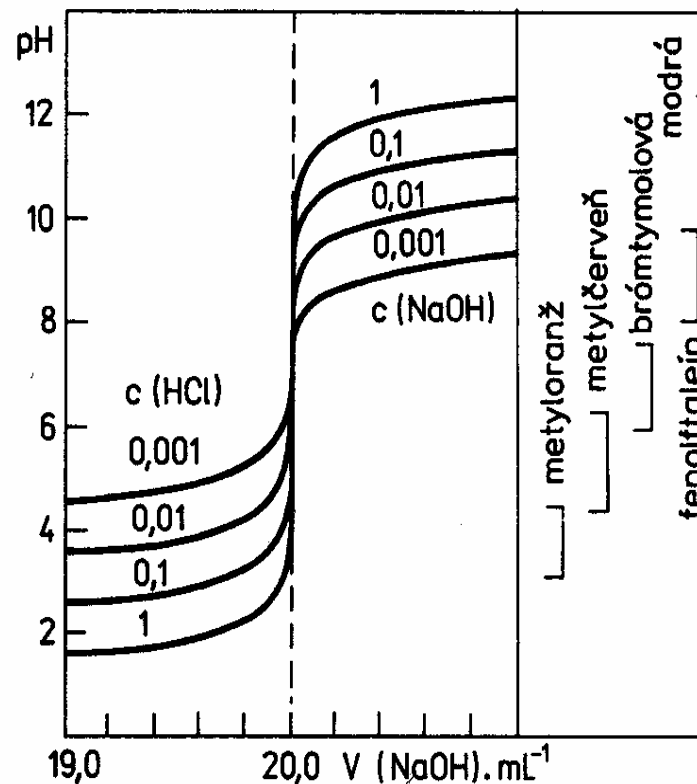
Pri použití indikátora s prechodom v *alkalickej oblasti* (fenolftaleín) sa ako základná látka používa hydrogenftalan draselný, kyselina benzoová alebo šťavelová.

Stanovenie silných kyselín a zásad

Pri reakciách silných kyselín a silných zásad vznikajú neutrálne roztoky solí, pričom zmena pH v okolí bodu ekvivalencie je výrazná a závisí len od koncentrácie kyseliny a zásady.

Na indikáciu koncentrovaných roztokov sú vhodné indikátory s farebným prechodom v oblasti pH 3 až 9.

Pri titrácii veľmi zriedených roztokov je potrebné použiť indikátor a úzkym intervalom prechodu v blízkosti pH=7.



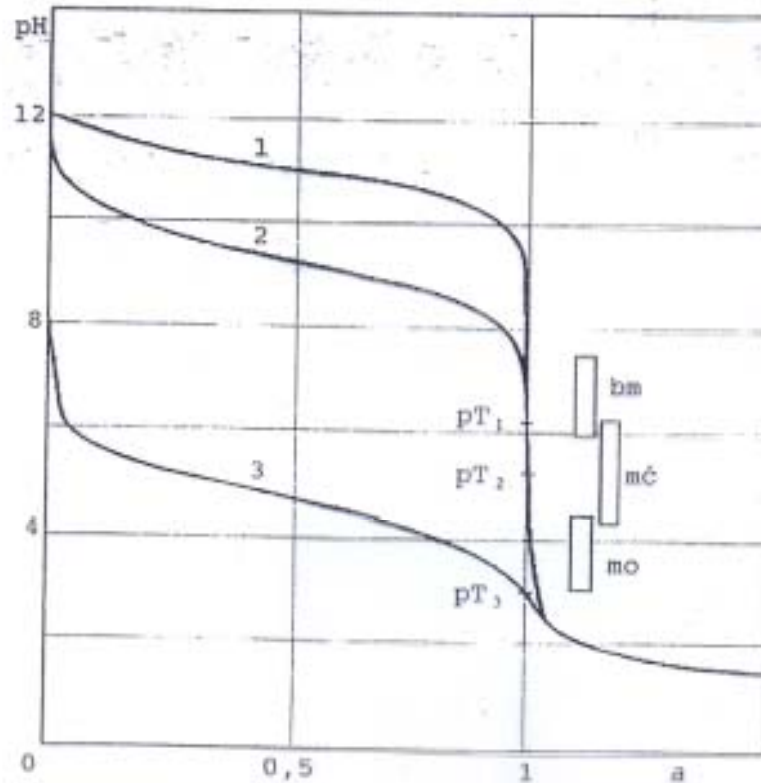


Stanovenie slabých kyselín

Pri reakcii jednosýtných slabých kyselín (octovej, mravčej) so silnými zásadami vznikajú soli slabej kyseliny a silnej zásady a to znamená, že v bode ekvivalencie je titrovaný roztok alkalický.

Preto je potrebné na jeho indikáciu použiť indikátor s farebným prechodom v alkalickkej oblasti pH (fenolftaleín, tymolová modrá).

Titračné krivky slabých zásad



Obr.6.44. Titrační křivky slabých zásad s vyznačením funkčních oblastí některých indikátorů

1 - diethylamin ($pK_B=3,02$); 2 - amoniak ($pK_B=4,76$);

3 - anilin ($pK_B=9,38$);

$c_0(B) = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$; $c(T) = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$;

bm - bromthymolová modř; mč - methylčerveně; mo - methyloranž

Postup pri titracii

Zariadenie na odmernú analýzu pozostáva z *odmerného skla* (odmerné banky, pipety, byrety) a *titračných nádobiek*, ktorými sú najčastejšie širokohrdlé titračné banky, kuželové banky - pre jodometriu so zabrúsenými zátkami, prípadne kadičky.

Pri manuálnej titracii sa titračnou bankou počas pridávania odmerného roztoku z byrety za stáleho miešania ručne krúživo pohybuje, aby sa činidlo s titrovaným roztokom dobre premiešali. Odmerný roztok sa pridáva najskôr v prúde a potom po kvapkách (ktoré v prípade potreby môžeme ešte čistou tyčinkou deliť). Pri posledných kvapkách treba vždy počkať na ustálenie chemickej rovnováhy. Na miešanie roztoku sa môžu využiť aj magnetické miešačky.

Postup pri titracii

Pri vizuálnej titracii sa farebné zmeny najlepšie pozorujú proti filtračnému papieru. Zákaly sa dobre identifikujú proti čiernej lesklému papieru.

Výsledok titrácie (odmerného stanovenia) sa vyjadří ako:

- látkové množstvo stanovovanej zložky n ,
- hmotnosť stanovovanej zložky m ,
- pomerné zastúpenie stanovovanej zložky napr. v %.

K výpočtu výsledku titrácie je potrebné poznať :

- stechiometrickú rovnicu stanovenia,
- objem odmerného činidla so známou koncentráciou,
- hmotnosť naváženej vzorky, ak sa má výsledok vyjadriť pomerným zastúpením.

Výpočet výsledku odmerného stanovenia

Ak pri reakcii $aA + bB = cC + dD$ stanovujeme obsah látky A titráciou odmerným roztokom (titrantom) B, pomer látkových množstiev vyjadríme

$$\frac{n(A)}{n(B)} = \frac{a}{b}$$

Tento pomer sa nazýva titračný (prepočítavací) faktor f_t .

Látkové množstvo titrantu B vypočítame z jeho koncentrácie $c(B)$ a odmeraného objemu $V(B)$. Potom môžeme vypočítať látkové množstvo a hmotnosť hľadanej zložky:

$$n(A) = \frac{a}{b} n(B) = \frac{a}{b} c(B) V(B) \qquad m(A) = n(A) M(A)$$

Výpočet výsledku odmerného stanovenia

- Ak pri stanovení obsahu hľadanej zložky metódou odmernej analýzy meriame objem štandardného roztoku a pri výpočte látkového množstva použijeme stechiometrické koeficienty príslušnej chemickej rovnice, ide o tzv. priame odmerné stanovenie (priamu titráciu).
- Pri spätnom odmernom stanovení (spätnej titrácii) pridávame k vzorke známy prebytok štandardného roztoku a po ukončení reakcie so stanovovanou zložkou vzorky stanovíme nezreagovanú časť odmerného roztoku (titrantu) pomocou iného odmerného roztoku.
Obsah hľadanej zložky vypočítame z rozdielu látkových množstiev štandardného roztoku pridaneho k prebytku a jeho nezreagovaného podielu.

• • | Ďakujem za pozornosť

