

## Inštruktážna prednáška k úlohám CHO z analytickej chémie

(protolytické reakcie, odmerné analytické metódy, acidobázické titrácie a indikátory, príprava roztokov, postup titrácie a výpočet)

### Protolytické reakcie

#### Teória kyselín a zásad

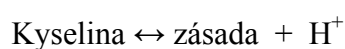
Význam slov kyselina a zásada podliehal v priebehu času určitému vývoju. Pôvodne sa ako kyseliny označovali látky, ktoré mali kyslú chuť a farbili lakmus na červeno. Zásadami boli látky s lúhovou chuťou, ktoré farbili lakmus na modro.

Keď v roku 1887 **Arrhenius** vytvoril teóriu elektrolytickej disociácie, označil za kyseliny také látky, ktoré pri disociácii odštiepujú vodíkový kation ( $H^+$ ) a za zásady látky, ktoré pri disociácii odštiepujú hydroxidový anión ( $OH^-$ ). Táto definícia však nemá všeobecnú platnosť a možno ju uplatniť len pre vodné roztoky.

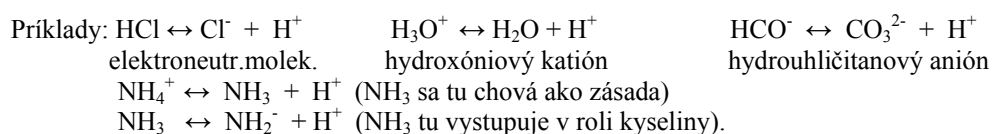
Príklad: Pyridín je zásada ale neobsahuje  $OH^-$  skupinu, ktorú by mohol uvoľniť.

Vzhľadom na to, že štúdium chemických reakcií nemožno aplikovať len na vodné roztoky, bolo nutné hľadať teóriu, ktorá by platila všeobecne pre všetky rozpúšťadlá.

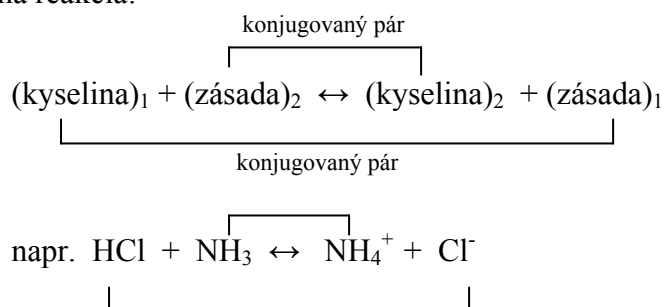
Takúto teóriu vypracovali v r.1923 nezávisle na sebe **Brönsted** a **Lowry**. Podľa tejto teórie, ktorú dnes označujeme ako Brönsted-Lowryho teóriu kyselín a zásad, *kyselina je látka, ktorá je schopná odštiepiť protón  $H^+$  a zásada je látka, ktorá je schopná protón prijať*. Stratou protónu vzniká z kyseliny zásada,



ktorá však hneď môže prijať protón späť a opäť vzniká kyselina. Takéto dve látky, ktoré sa navzájom líšia iba o jeden protón sa nazývajú *konjugovaná kyselina a zásada* a tvoria tzv. *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).



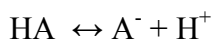
Protón, podobne ako elektrón, nieje schopný samostatnej existencie v roztoku. Ak teda reakcia má prebiehať doprava, musí byť v prostredí prítomná zásada, ktorá je schopná uvoľnený protón viazať. Býva ňou obyčajne rozpúšťadlo, najčastejšie voda. V systéme teda prebieha reakcia:



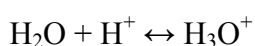
Reakčná zmes sa teda skladá z dvoch párov konjugovaných kyselín a zásad. Reakciu tohto typu nazývame *protolytickou reakciou (protolýzou)*.

### *Sila kyselín a zásad*

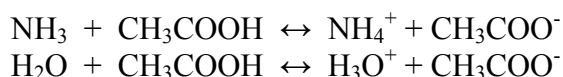
V Brönstedovej teórii kyslé alebo zásadité vlastnosti látok (sila kyseliny, zásady) výrazne závisia od prostredia, v ktorom sa nachádzajú. Silu kyseliny posúdime podľa toho, ako ľahko odštiepi protón, t.j. ako ľahko prebehne reakcia:



Tento proces prebieha v jednote s druhým konjugovaným párom protolýzy (a keď je rozpúšťadlom napr. voda) platí reakcia:



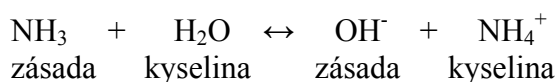
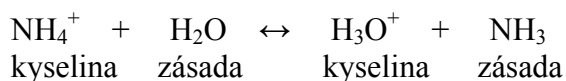
Predchádzajúce dve reakcie sa tiež nazývajú acidobázické poloreakcie. Z toho vyplýva, že sila kyselín a zásad bude závisieť nielen od kvality kyseliny alebo zásady, ale aj od toho, ako ľahko prijme zásada druhého konjugovaného páru (najčastejšie ide o rozpúšťadlo resp. vodu) uvoľnený protón. Kvapalný  $\text{NH}_3$  má napr. 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. Teda sila kyselín a zásad závisí tiež od rozpúšťadla, resp. od vlastností druhej – konjugovanej poloreakcie. Vplyv tejto druhej zložky 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.



V čistej vode, ktorá neobsahuje rozpustené látky, je elektrická vodivosť malá (nie sú prítomné rozpustené ionizované látky, ktoré by ju výrazne zvýšili) a je spôsobená prítomnosťou iónov vzniknutých autoprotolýzou vody:



Vzniká hydroxóniový kation  $\text{H}_3\text{O}^+$  a hydroxidový anión  $\text{OH}^-$ . Rovnováhu tejto reakcie vyjadruje rovnica autoprotolytickej konštanty (rovnovážna konštanta autoprotolýzy vody):

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

Kation  $\text{H}_3\text{O}^+$  je vlastne hydratovaný protón ( $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), pre zjednodušenie píšeme tento kation pomocou symbolu  $\text{H}^+$ . Okrem toho vieme, že vo vodných roztokoch, ale aj v iných rozpúšťadlách sa protóny vo voľnom stave nevyskytujú, teda koncentrácia týchto iónov je veľmi nízka (t.j. koncentrácia vody sa prakticky nezmení a môže byť považovaná za konštantnú). Potom je možné stotožniť rovnovážnu koncentráciu vody  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  s rovnovážnou konštantou  $K_v$  a vyjadriť predchádzajúcu rovnicu v zjednodušenom tvare:

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.10^{-14} \quad (\text{pri } 25^\circ\text{C})$$

Tento tvar rovnice nazývame *iónový súčin vody* a v číselnom vyjadrení má hodnotu  $1.10^{-14}$  pri  $25^\circ\text{C}$ . Táto 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 molekúl vody.

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  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ . Takéto roztoky, v ktorých je koncentrácia  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  rovnaká, považujeme za neutrálne. Potom:

$$K_v = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1.10^{-14}$$

$$\sqrt{K_v} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.10^{-7}$$

Koncentrácie iónov  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  vo vodných roztokoch sú väčšinou malé (nižšie ako 1) a tiež počítať so zápornými mocninami je nevhodné. 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:

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

pre čistú vodu (a neutrálne vodné roztoky), kde  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  platí vzťah:

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

a iónový súčin vody potom môžeme písať v tvare:

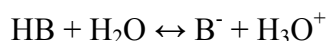
$$\text{p}K_v = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Na zjednodušenie zápisu sa používa symbol *p* vo význame záporného dekadického logaritmu. Tento spôsob vyjadrovania malých koncentrácií sa v chémii ujal a používa sa aj pre iné zložky roztoku, alebo iné údaje, ktorých hodnota je nízka napr. *pX* znamená záporný logaritmus koncentrácie zložky *X* a *pK* znamená záporný

logaritmus konštanty K. Pri tomto vyjadrovaní však musíme mať na pamäti, že  $pX$  je logaritmická funkcia, čiže súčet  $pX_1 + pX_2$  v skutočnosti znamená súčin  $X_1 \cdot X_2$ , a že koncentrácia resp. hodnota konštanty K sa mení opačne ako  $pX$  resp.  $pK$ . Ak sa zväčšuje hodnota  $pX$ , znižuje sa  $X$  a opačne.

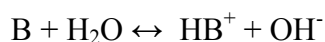
Z hodnoty iónového súčinu vody vyplýva, že rozsah tzv. *absolútnej stupnice pH* je od 0 po 14 (pri 25°C). Pretože iónový súčin vody je za daných podmienok konštantný, sú hodnoty  $[H^+]$  a  $[OH^-]$  navzájom viazané tak, že keď vzrastá hodnota  $[H^+]$  napr. v dôsledku protolytickej reakcie, musí 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 kationov 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. zásada voči vode), vzrastie množstvo hydroxidových aniónov v roztoku v dôsledku protolytickej reakcie

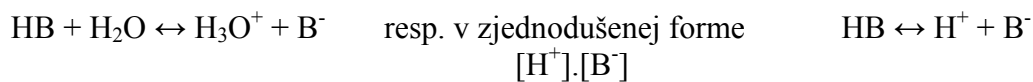


Takže  $OH^- > H_3O^+$  a potom  $pH > 7$ . Takéto roztoky nazývame *zásadité (alkalické)*.

#### *Všeobecná Brönstedová rovnica na výpočet pH*

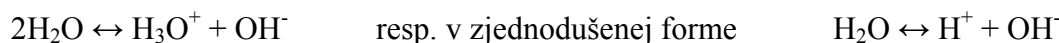
Pri výpočte pH vychádzame z rovnováh, ktoré sa ustávajú v roztoku. Pre zložky, ktoré sa v roztoku vyskytujú platí tzv. *látková bilancia*, ktorá vyjadruje skutočnosť, že súčet rovnovážnych koncentrácií všetkých foriem tej istej látky sa rovná jej celkovej (analytickej) koncentrácií. Ďalej platí podmienka *elektroneutrality*, t.j. že súčet všetkých kladných nábojov sa musí rovnať súčtu všetkých záporných nábojov zložiek v roztoku.

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



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

Súčasne v roztoku existuje autoprotolýza vody, ktorá je vyjadrená vzťahom



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

$$c(HB) = [HB] + [B^-]$$

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

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

a podobne analogickým postupom by sme pre rovnovážnu koncentráciu jej konjugovanej zásady dostali vzťah

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

Keď zoberieme do úvahy rovnovážnu disociačnú konštantu  $K_{\text{HB}}$ , 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. Tento vzťah je vhodný, po úpravách, na výpočet pH v roztokoch, v ktorých prebehli rôzne protolytické reakcie.

### Znázorňovanie acidobázických rovnováh - distribučný diagram

Distribučný diagram je názornou pomôckou pre grafické určenie pomerného zastúpenia hlavných zložiek acidobázickej sústavy. Je to grafická závislosť *distribučných koeficientov*  $\delta$  jednotlivých zložiek protolytickej rovnováhy od pH.

Viacsýtne kyseliny vo vodných roztokoch postupne disociujú. Pomerné zastúpenie jednotlivých produktov disociácie závisí od pH. Ak kyselina  $\text{H}_n\text{B}$  podlieha postupnej disociácii, vznikajú ióny  $\text{H}_{n-1}\text{B}^-$ ,  $\text{H}_{n-2}\text{B}^{2-}$  .... až  $\text{B}^{n-}$ .

Pre pomerné zastúpenie resp. distribučné koeficienty  $\delta$  jednotlivých súčastí, ak  $c(\text{H}_n\text{B})$  je analytická koncentrácia kyseliny, platia vzťahy

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

Keďže z látkovej bilancie kyseliny vyplýva

$$c(\text{H}_n\text{B}) = [\text{H}_n\text{B}] + [\text{H}_{n-1}\text{B}^-] + \dots + [\text{B}^{n-}]$$

po úprave platí

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

Ak dosadíme do príslušných disociačných konštánt pre jednotlivé stupne disociácie, zodpovedajúce distribučné koeficienty  $\delta$ , bude platiť

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

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

až

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

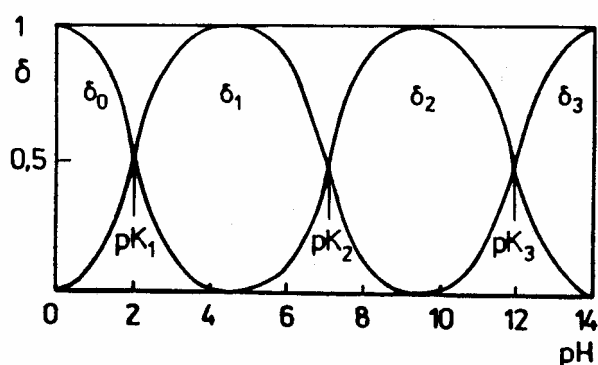
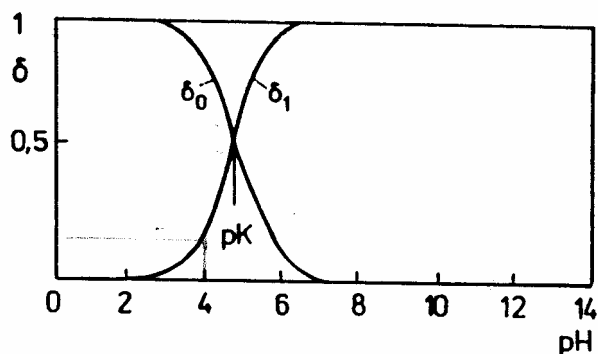
Po dosadení vzťahov a) do rovníc pre vzťahy b) a po úprave, dostávame rovnice

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

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

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

Z týchto vzťahov možno vypočítať koncentráciu každej súčasti protolytickej rovnováhy, ak je známa celková koncentrácia (analytická)  $c(H_nB)$ , pH a konštanty  $K_k$ .



Distribučné diagramy kyseliny octovej a trihydrofosforečnej

Odčítanie z distribučného diagramu:

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

## Odmerná analýza

Pod *odmernou analýzou* alebo aj titráciou rozumieme také stanovenie látok, ktoré je založené na zistení objemu skúmadla 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 (čínidlom), t.j. aby sa dosiahol *bod ekvivalencie*. Teda stav, pri ktorom je pridané látkové množstvo činidla chemicky ekvivalentné látkovému množstvu prítomnej stanovovanej zložky, sa označuje ako **bod ekvivalencie** (tiež stechiometrický bod, alebo teoretický koncový bod titrácie). Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa pri titrácii najčastejšie stanovuje vizuálne pomocou tzv. indikátorov, ktoré reakciu práve stechiometricky prebehnutú v roztoku indikujú svojou zmenou sfarbenia, prípadne vznikom zákalu resp. zrazeniny. Bod ekvivalencie sa však dá určiť aj iným spôsobom, meraním vhodnej fyzikálnej veličiny. Napr. pri potenciometrických titráciach 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 odmerneho roztoku a stechiometrie reakcie, môžeme na záver vypočítať množstvo, alebo koncentráciu stanovovanej zložky.

Reakcia prebiehajúca pri odmernej analýze musí zodpovedať určitým požiadavkám:

- 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 činidla (odmerného roztoku).

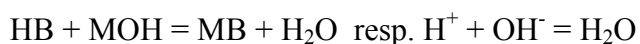
Metódy odmernej analýzy delíme podľa povahy chemických reakcií, na ktorých sú založené na:

- *Acidobázické (neutralizačné) titrácie* - sú založené na protolytických reakciách medzi odmerným roztokom a skúmanou vzorkou. Ak je odmerným roztokom kyselina – hovoríme o *acidimetrii*, pretože sa pri titrácii odmeriava kyslý roztok. Ak odmerný roztok je zásada – hovoríme o *alkalimerii*, pretože odmeriavame zásaditý roztok. Kyseliny sa teda stanovujú alkalimetricky (pomocou odmerných roztokov zásad) 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. Napr. argentometria, pri ktorej sa ako odmerný roztok používa roztok soli striebra (dusičnan, chlorid).
- *Oxidačno-redukčné titrácie* - sú založené na výmene elektrónov medzi odmerným roztokom a stanovovanou látkou, pričom sa mení oxidačný stupeň látok. Ak odmerný roztok má oxidačné účinky hovoríme o *oxidimetrii*, ak redukuje stanovovanú látku hovoríme o *reduktometrii*. Niekedy nazývame tieto metódy aj podľa použitého odmerného roztoku napr. *manganometria* – na titráciu sa používa oxidačné činidlo roztok manganistanu, *titanometria* – na titráciu sa používa redukčné činidlo roztok titanitej soli, *bromátometria*, *cerimetria* a pod.

Pre svoju rýchlosť, prístrojovú a finančnú nenáročnosť, pre ľahkú realizovateľnosť ale aj vyhovujúcu správnosť a presnosť, sú titračné metódy odmernej analýzy dodnes najrozšírenejšími metódami „mokrej analýzy“ – analýzy roztokov hlavne anorganických látok. Sú to bežné metódy prevádzkovej praxe a výstupnej kontroly v mnohých výrobných odvetviach.

### **Titračné krivky acidobázických titrácií**

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



Rovnováha tejto reakcie je posunutá vpravo v dôsledku vzniku málo disociovej  $\text{H}_2\text{O}$ .

Titantom (titračným činidlom) je odmerný roztok silnej kyseliny alebo zásady, najčastejšie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ . Slabé kyseliny a zásady sa ako titrants nikdy nepoužívajú, pretože so slabými protolytmi nereagujú úplne a správnosť titrácie by bola malá. Aj indikácia bodu ekvivalencie by bola zaťažená veľkou chybou.



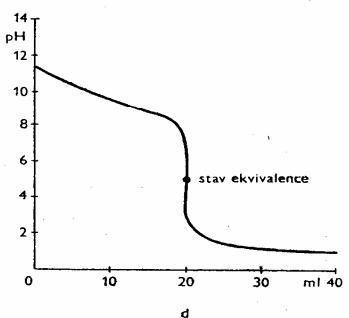
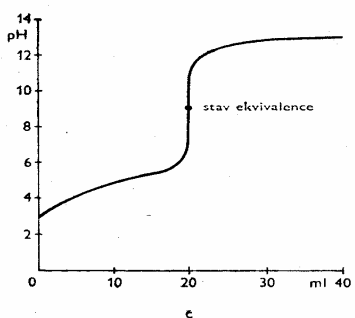
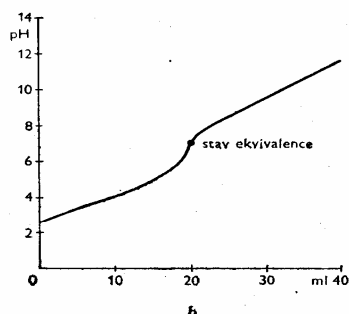
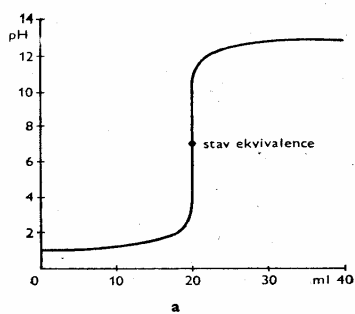
Titračné krivky acidobázických titrácií znázorňujú zmenu hodnoty pH od zmeny titračného stupňa  $\tau$  (%) resp. od objemu  $V$  spotrebovaného titrantu (titračného činidla) známej koncentrácie.

Titračná krivka umožňuje:

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

Podľa relatívnej sily kyseliny a zásady zúčastňujúcej sa na acidobázickej reakcii vo vodnom roztoku (neutralizácií), rozlišujeme 5 typov titrácie, z ktorých každý modeluje vlastnú titračnú krivku:

- a) titrácia silnej kyseliny silnou zásadou
- b) titrácia silnej zásady silnou kyselinou
- c) titrácia slabej kyseliny silnou zásadou
- d) titrácia slabej zásady silnou kyselinou
- e) titrácia viacsýtnej kyseliny (zásady) a zmesi dvoch slabých kyselín (zásad).



- 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

Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa dá indikovať vizuálne alebo inštrumentálne. 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:

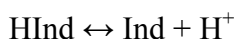
- ftaleíny (napr. fenolftaleín),
- sulfoftaleíny (bromtymolová modrá),
- azozlúčeniny (metyloranž).

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. Akonáhle sa štruktúra látky zmení 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*.

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

Každý 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. To znamená, že pri zmene z kyslej oblasti do zásaditej sa bude sfarbenie metylénovej oranžovej meniť z červenej cez oranžovú do žltej.

Ľudské oko je schopné postrehnúť farebnú zmenu v momente, keď už je 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

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

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1$$

Rozmedzie pH, ktoré je potom dané touto poslednou rovnicou, umožňuje pozorovať farebnú zmenu indikátora a nazýva sa *funkčná oblasť* indikátora. Výpočet funkčnej oblasti indikátora podľa tohto vzťahu je len približný, pretože závisí aj od citlivosti ľudského oka k rôznym farbám a nemusí byť pre všetky indikátory rovnako široká ani symetricky rozložená okolo indikátorového exponentu. Okrem toho funkčnú oblasť indikátora ovplyvňujú rôzne faktory, napr. teplota roztoku, prítomnosť veľkého množstva solí alebo iných rozpúšťadiel ako je voda. Pôsobením týchto faktorov sa posúva aj protolytická rovnováha  $\text{HInd} \leftrightarrow \text{Ind} + \text{H}^+$  a mení sa hodnota indikátorovej konštanty.

Tabuľka funkčných oblastí acidobázických indikátorov (Garaj, Hladký, Labuda)

Indikátor	kyselina zásada	funkčná oblasť	zmena farby	
			kyslá	zásaditá
Tymolová modrá	K	1,2 - 2,8	červená	žltá
Dimetylová žltá	Z	2,9 - 4,0	červená	žltá
Brómfenolová modrá	K	3,0 - 4,6	žltá	fialová
Metylová oranžová	Z	3,0 - 4,4	červená	žltá
Krezolová zelená	K	4,0 - 5,6	žltá	modrá
Metylová červená	K	4,2 - 6,3	červená	žltá
Brómtymolová modrá	K	6,0 - 7,6	žltá	modrá
Krezolová červená	K	7,2 - 8,8	žltá	červenofialová
Fenolftaleín	K	8,0 - 9,8	bezfarebná	červená
Tymolftaleín	K	9,3 - 10,5	bezfarebná	modrá

Počet acidobázických indikátorov je veľký a svojimi funkčnými oblasťami pokrývajú prakticky celý rozsah stupnice pH od 2 až po 12. Farebnú zmenu indikátora pri dosiahnutí určitej hodnoty pH môžeme zvýrazniť tým, že pridáme do roztoku farbivo, ktoré má pri danom pH doplnkové sfarbenie k farbe použitého indikátora. Získame tak tzv. *tienený indikátor*.

Príklad: Farebnú zmenu metylčervene z červenej cez oranžovú až do žltej farby môžeme zvýrazniť prídavkom metylénovej modrej. Sfarbenie tohto tieňového indikátora (Tashirov indikátor) je do pH 5,2 červenofialové, pri pH 5,4 prechádza do šedomodrej a nad pH 5,6 je zelené. Vystriedanie týchto farebných odtieňov je výraznejšie ako pôvodná farebná zmena metylčervene a to znamená zúženie funkčnej oblasti.

V praxi sa využívajú aj tzv. *zmiešané indikátory*. Ide o zmes indikátorov, ktoré síce majú približne rovnakú funkčnú oblasť, ale sú zvolené tak, že výsledná farebná zmena je výraznejšia ako keby sa použil samotný indikátor (napr. zmes brómkrezolová zelená a metylčervená). Zvláštnym typom zmiešaných indikátorov sú tzv. *univerzálne indikátory*. Získajú sa zmiešaním viacerých indikátorov, ktoré sú volené tak aby ich funkčné oblasti na seba nadväzovali, takže v rozmedzí pH od 0 po 14 sa plynulo mení sfarbenie (napr. červené, žlté, zelené, modré). Podľa odtieňa možno pH odhadnúť na jednotku až pol jednotky. Univerzálne indikátory slúžia iba na približné určovanie pH roztokov, pri titráciách sa preto nepoužívajú.

### *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.

Pri voľbe vhodného indikátora musíme dodržať tieto pravidlá:

1. Na titráciu volíme taký indikátor, do ktorého funkčnej oblasti spadá titračný exponent (bod ekvivalencie) stanovovanej látky,
2. 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, najťažšie sa postrehne žltý farebný odtieň,
3. 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 (napr. 3 kvapky, 1 ml apod.).

Pri veľmi presných titráciách sa používa komparačný – porovnávací spôsob vizuálnej titrácie, alebo inštrumentálne indikovanie bodu ekvivalencie. Pri komparačnom spôsobe titrácie porovnávame sfarbenie titrovaného roztoku so sfarbením roztoku porovnávacieho, ktorý obsahuje rovnakú koncentráciu indikátora a je presne nastavený na pH bodu ekvivalencie. Pri inštrumentálnom určovaní bodu ekvivalencie sa zvyčajne merajú fyzikálne veličiny, ktoré umožňujú veľmi presné určovanie konca titrácie resp. bodu ekvivalencie.

Príklad: Pri potenciometrických titráciach sa vychádza z poznatku, že potenciál niektorých elektród je závislý od koncentrácie vodíkových iónov v titrovanom roztoku. Zmeraním potenciálu takejto elektródy ponorenej do titrovaného roztoku môžeme zistiť závislosť zmien potenciálu resp. pH od množstva pridaného titračného činidla. Táto závislosť v grafickom vyjadrení dáva vlastne titračnú krivku, z ktorej môžeme vypočítať alebo graficky určiť bod ekvivalencie. Vo fotometrii môžeme určiť bod ekvivalencie fotometricky, teda meraním intenzity sfarbenia roztoku (teda vlnovej dĺžky) fotometrami.

### Titracie kyselín a zásad v nevodnom prostredí

Titracie v nevodnom prostredí sa používajú hlavne vtedy, keď stanovované látky sú tak slabé protolyty, že ich titrácia vo vodnom prostredí nieje možná. Ďalším dôvodom môže byť ich zlá rozpustnosť vo vode (organické zlúčeniny).

*Veľmi slabé zásady* titrujeme preto v kyslých rozpúšťadlách, ktoré zvyšujú zásaditosť látok. Najčastejšie používaným kyslým rozpúšťadlom je bezvodá (tzv. ľadová) kyselina octová.

*Veľmi slabé kyseliny* titrujeme v zásaditých rozpúšťadlách, ktoré zvyšujú kyslosť látok. Najčastejšie nižšie alkoholy (metanol, etanol) prípadne pyridín a kvapalné amíny.

Okrem jednoduchých rozpúšťadiel sa používajú aj ich zmesi (kyselina octová + dioxan, metanol + benzén). Zmesné rozpúšťadlá sú často výhodnejšie, pretože zvyšujú rozpustnosť titrovaných látok a produktov.

Odmerné roztoky sa potom volia podľa použitého rozpúšťadla. Koniec titrácie v nevodnom prostredí sa často indikuje potenciometricky sklenou elektródou (všade tam, kde táto elektróda môže fungovať) alebo fotometricky. Je však možná aj vizuálna indikácia napr. pri titracii zásad v kyseline octovej sa používa ako indikátor kryštálová violet s funkčnou oblasťou v silne kyslom prostredí (farebná zmena zo zelenej do modrej). Pri titráciách kyselín rozpustených v pyridíne je vhodné použitie fenolftaleínu alebo tymolovej modrej, ktoré majú podobné funkčné oblasti (farebná zmena zo žltej do modrej).

Príklady acidobázických titrácií v nevodnom prostredí:

- aminokyseliny (v prostredí etanolu, titračné činidlo KOH v etanole, indikátor fenolftaleín),
- vyššie mastné kyseliny (v zmesi etanolu a éteru, titrant etanolový roztok KOH, indikátor fenolftaleín),
- heterocyklické slabé dusíkaté bázy (v dioxane, titrant HClO<sub>4</sub>, indikátor kryštálová violet),
- anorganické kyseliny, ktoré sa vo vodných roztokoch nelíšia svojou silou, môžeme jednotlivo stanoviť v ich zmesiach práve titráciou v nevodnom rozpúšťadle, ktoré má diferencujúce účinky. Napr. v metanolovom a benzénovom prostredí za použitia hydroxidu tetrabutylamónneho ako odmerného roztoku a potenciometrickej indikácie sklenou elektródou, môžeme analyzovať dvojice kyselín HCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl – HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 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 sú roztoky kyseliny chlorovodíkovej a sírovej. Najčastejšie používané odmerné roztoky hydroxidov sú roztoky hydroxidu sodného a draselného. 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.

**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*, *stochiometricky úplná reakcia s odmerným činidlom*, bez vedľajších reakcií
- *ľahké určenie bodu ekvivalencie*
- *cenová prístupnosť základnej látky a nezávadnosť z hľadiska bezpečnosti pri práci*
- *väčšia molekulová hmotnosť základnej látky*, táto požiadavka súvisí so znížením chýb pri navažovaní.

Podľa druhu použitého titrantu (titračného činidla) delíme acidobázické titrácie na:

- *acidimetrické* – odmerným roztokom je kyselina a stanovuje sa ňou zásada,
- *alkalimetrické* – odmerným roztokom je zásada a stanovujeme ňou kyselinu.

#### *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 prevrátime hore dnom, aby sme roztok dokonale premiešali.

#### *Príprava a štandardizácia odmerných roztokov kyselín*

Odmerné roztoky silných kyselín (sírová, chlorovodíková, 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*

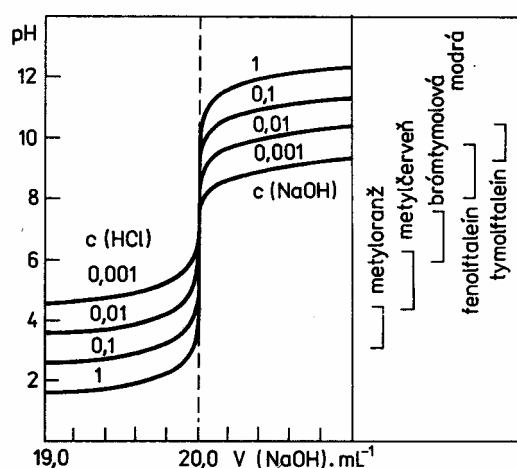
Na prípravu odmerných roztokov silných zásad sa využíva hlavne NaOH a KOH. Pri príprave týchto roztokov rušivo pôsobia uhličitan, ktoré sú často súčasťou tuhých komerčne vyrábaných hydroxidov. Preto sa roztoky KOH pripravujú tak, že vypočítaný návažok tuhého KOH sa rozpustí v potrebnom množstve vody 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 CO<sub>2</sub>. 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 priamo 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 na štandardizáciu roztoku hydroxidu použiť kyselinu šťavelovú, amidosírovu alebo štandardné roztoky silných kyselín. Pri použití indikátora s prechodom v alkalicknej oblasti (fenolftaleín) sa ako základná látka používa hydrogenftalan draselný, kyselina benzoová alebo šťaveľová.

### 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. V tomto prípade je nežiadúca prítomnosť uhličitanov, ovplyvňujúca veľkosť zmeny pH v okolí bodu ekvivalencie, ktorá sa tým posúva k nižším hodnotám pH.



### Stanovenie slabých kyselín

Pri reakcii jednosýtnych slabých kyselín (octovej, mravčej) so silnými zásadami vznikajú soli slabšej kyseliny a silnej zásady a v to znamená, že v bode ekvivalencie je titrovaný roztok alkalický. Preto je potrebné na jeho indikáciu použiť indikátor s farebným prechodom v alkalicknej oblasti pH (fenolftaleín, tymolová modrá).

### Postup pri titrácii

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

Pri vizuálnej titrácii sa farebné zmeny najlepšie pozorujú proti filtračnému papieru. Zákaly sa dobre identifikujú proti čiernemu lesklému papieru.

Výsledok titrácie (odmerného stanovenia) sa vyjadří buď ako látkové množstvo stanovovanej zložky  $n$ , hmotnosť stanovovanej zložky  $m$ , alebo ako pomerné zastúpenie stanovovanej zložky napr. v %.

K samotnému výpočtu výsledku titrácie je potrebné poznať stechiometrickú rovnicu stanovenia, objem odmerného činidla so známou koncentráciou prípadne hmotnosť naváženej vzorky, ak sa má výsledok vyjadriť pomerným zastúpením.

### Výpočet výsledku odmerného stanovenia

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).

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

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

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 aj hmotnosť hľadanej zložky:

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

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 pridaného k prebytku a jeho nezreagovaného podielu.

#### *Poznámka:*

Koncentrácia látky  $c(B)$  (v staršej literatúre označovaná ako mólová koncentrácia), vyjadruje látkové množstvo  $n(B)$  rozpustené v jednotkovom objeme roztoku  $V(B)$ . Nazýva sa aj koncentráciou látkového množstva a jej jednotkou je  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (prípadne  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). V minulosti sa táto jednotka označovala symbolom  $M$  (mólová koncentrácia – molarita). Pre jednoduchosť a skrátenie textu praktických úloh využívame toto označenie a teda, napr. výraz  $0,5M$  NaOH znamená roztok NaOH s koncentráciou  $c = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).