

TITRIMETRIJA (VOLUMETRIČNE METODE ANALIZE)

- Titracija: Koncentracijo določimo z merjenjem volumna reagenta z znano koncentracijo!
- Retitracija (titriramo presežek!)

Standardne raztopine (raztopine, s katerimi titriramo)

- Raztapljanje čistih substanc
- Standarizacija (titracija)

Primarni standardi (zahteve):

- najvišja možna čistota
- obstojnost (atmosfera!)
- nehogroskopičnost
- cena
- čim večja molekulska masa

Standardne raztopine za titracijo

Lastnosti standardnih raztopin:

Standardna raztopina mora imeti naslednje lastnosti:

- časovna obstojnost (nekaj mesecev)
- reakcija s komponento, ki jo določamo mora biti hitra!
- reakcija mora biti popolna!
- reakcijo moramo definirati s kemijsko enačbo
- mogoča mora biti določitev končne točke titracije

Titracije

- Končna točka titracij : Ekvivalentna točka titracij

Ugotavljanje končne točke titracij:

1. Sprememba barve:

- Reagent
- Komponenta, ki jo določamo
- Indikator

2. Sprememba različnih fizikalnih lastnosti

- Električni potencial
- Prevodnost
- Temperatura
- Lomni količnik
- Barva
-

Vrste titracij

- Nevtralizacijske titracije
- Obarjalne titracije
- Kompleksometrične titracije
- Oksidacijsko reduksijske titracije

Koncentracijske enote:

- p vrednosti: $-\log(x) = pX$
- Titer
- normalnost

Titracijske krivulje

Primeri

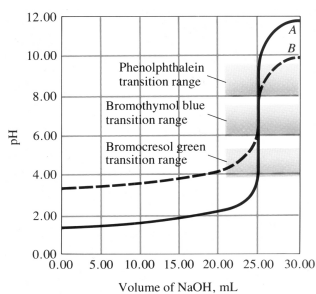
- Titracija močnih kislin ali baz
- Titracije šibkih kislin ali baz
- Obarjalne titracije
- Titracije večbaznih kislin

Titracije močnih kislin ali baz

Primeri

- 50 ml 0,1 M HCl titriramo z 0,1 M NaOH
- 50 ml 0,1 M NaOH titriramo z 0,1 M HCl

Izračunajte pH po dodatku 10; 40; 49; 49,9; 50; 50,1; 51 in 60 ml reagenta in skicirajte titracijsko krivuljo!



Titracija šibkih kislin ali baz

- Primer:

Titrimo 50 ml 0,1 M šibke kisline ($K_a = 10^{-5}$) z 0,1 M NaOH

Izračunajte pH po dodatku 10; 40; 49; 49,9; 50; 50,1; 51 in 60 ml NaOH in skicirajte titracijsko krivuljo!

Pufri:

šibka kislina in njena konjugirana baza:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$K_a \gg K_b$ raztopina je kislina

$$C_{HA} + C_{NaA} = [HA] + [A^-] \quad (I)$$

Naboji:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad [Na^+] = C_{NaA}$$

$$[A^-] = C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (II)$$

I-II

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-]]}{C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]}$$

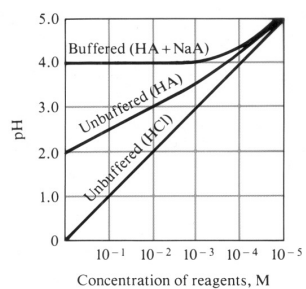
Kisla raztopina: $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

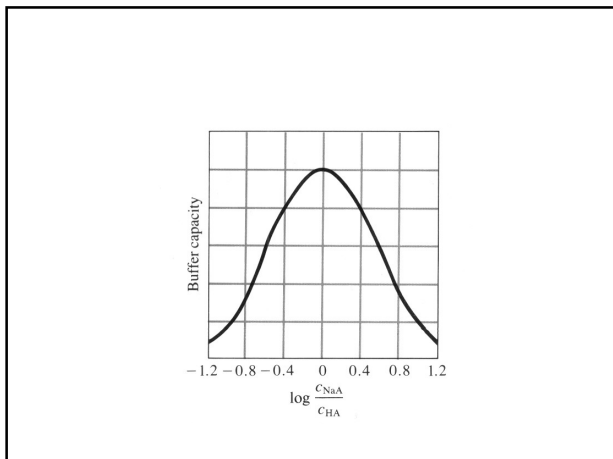
$$K_a = \frac{[H_3O^+] C_{NaA}}{C_{HA}}$$

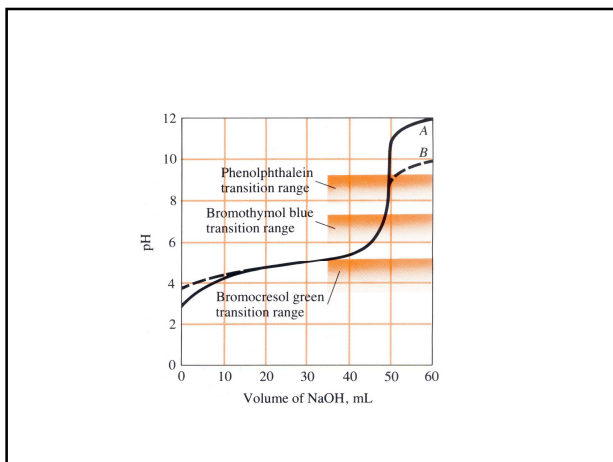
$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$$

Henderson-Hasselbach-ova enačba:

$$pH = p_{Ka} + \log \frac{C_{NaA}}{C_{HA}}$$







Indikatorji

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

Barva v kislem barva v alkalnem

$$In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$$

barva v alkalnem barva v kislem

$$\frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = K_a$$

$$\frac{[InH^+][OH^-]}{[In]} = K_b$$

INDIKATORJI

Barva v kislem:

$$\frac{[HIn^-]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$$

$$[H_3O^+] \geq K_a \cdot (10/1)$$

Barva v alkalnem:

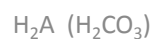
$$\frac{[HIn^-]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$$

$$[H_3O^+] < K_a \cdot (1/10)$$

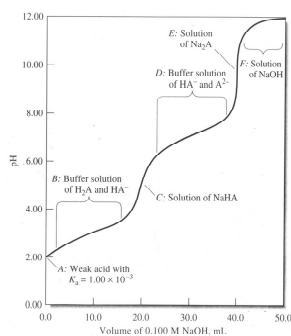
- pH (barva v kislem): = $-\log(K_a \cdot 10) = pK_a + 1$
- pH (barva v alkalnem) = $-\log(K_a/10) = pK_a - 1$

Območje indikatorja: $pK_a \pm 1$

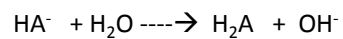
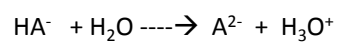
Titracija večbaznih kislin z močno bazo



Titracijska krivulja pri titraciji dvobazne šibke kisline z močno bazo



pH kisle soli



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]}$$

Mase:

$$c_{\text{NaHA}} = [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{A}^{2-}]$$

Naboji:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$c_{\text{NaHA}} = [\text{Na}^+]$$

$$c_{\text{NaHA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

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

naboji-mase

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

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}} \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}} + 1 \right\} = K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w$$

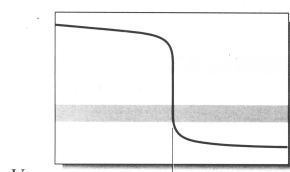
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}}}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{\text{NaHA}} + K_w}{1 + \frac{c_{\text{NaHA}}}{K_{a1}}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

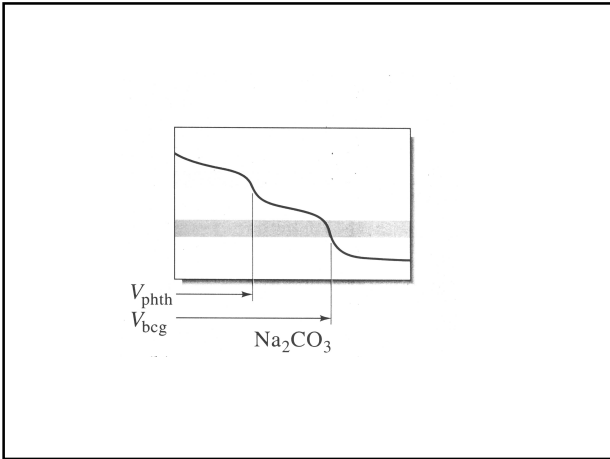
Titracija mešanice

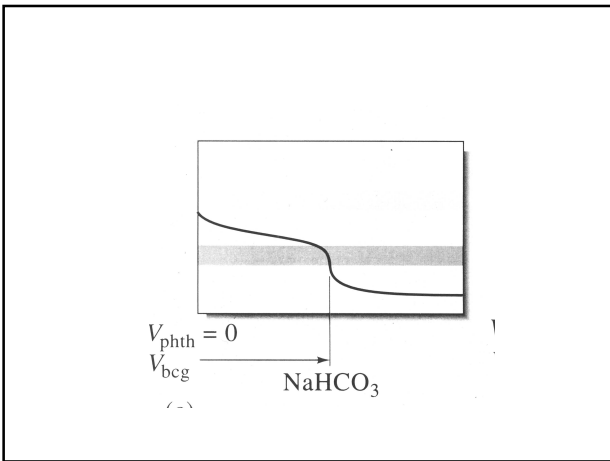
Primer:

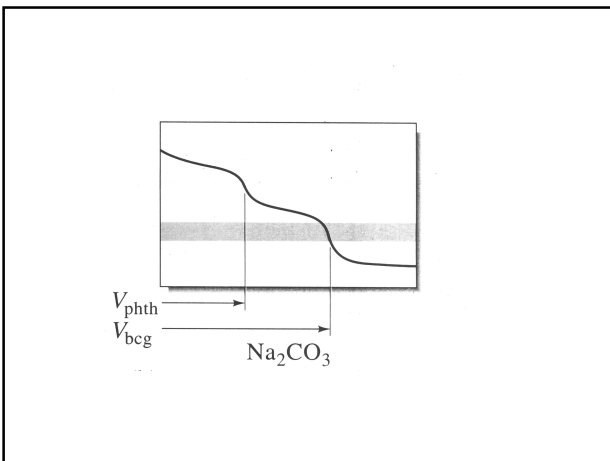
NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , H_2CO_3

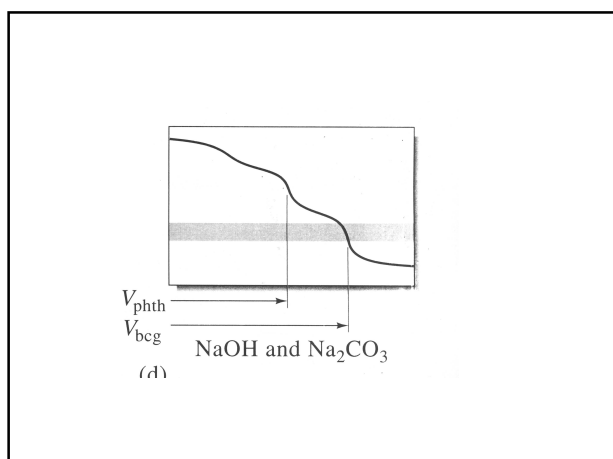


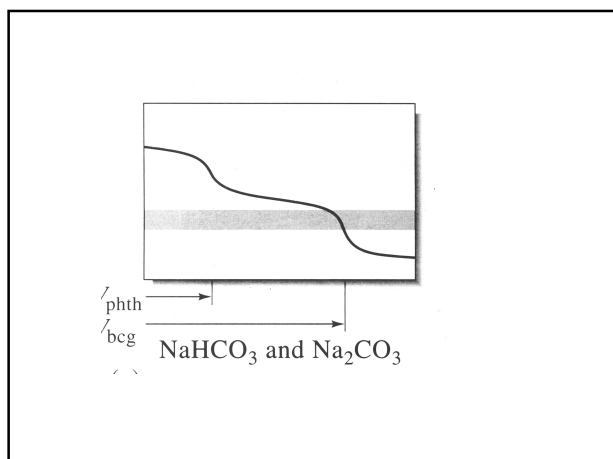
(a)







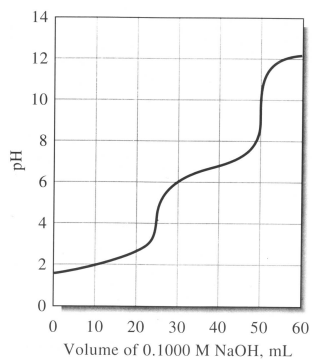


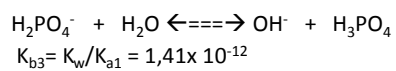
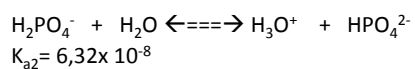


Titracija H_3PO_4

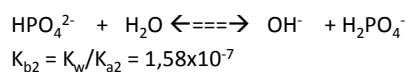
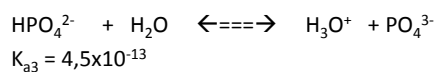
- $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$
- $K_{a2} = 6,32 \times 10^{-7}$
- $K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$

- Samo 2 ekvivalentni točki!





$K_{a2} \gg K_{b3}$ Raztopina je kislina, zato jo titiramo z bazo!

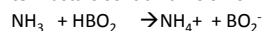


$K_{b2} \gg K_{a3}$ Raztopina je bazična. Titiramo jo s kislino!

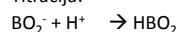
Primeri uporabe nevtralizacijskih titracij

Določevanje dušika po Kjeldahlu:

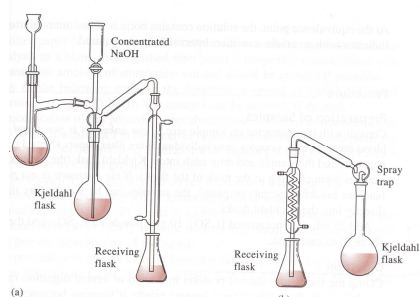
Princip: Vzorec (npr. organsko snov, ki vsebuje dušik) razkrojimo s kisljinami. Najpogosteje uporabimo žveplovo(VI) kislino. Nato dušik reduciramo z elementarnim Zn ali Dewardovo zlitino. Nato raztopino naalkalimo (dodatek NaOH) ter s segrevamo. Sproščeni NH_3 destiliramo in ga uvajamo v znano možino standardne raztopine kisline. Presežno kislino nato titriramo z NaOH. Amoniak lahko uvajamo tudi v raztopino šibke kisline (npr. HBO_2) ter nastalo sol titriramo s kislino



Titracija:



Destilacijski pripravi za določevanje dušika po Kjeldahlu

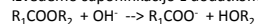


- Določevanje spojin, ki vsebujejo karboksilne ali sulfonilne skupine (titracija š. kislini!)

- Določevanje aminov (titracija š. baze)

- Določevanje estrov:

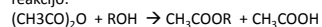
Izvedemo saponifikacijo z dodatkom presežne baze



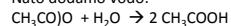
Presežno bazo nato titriramo z močno kislino!

- Določevanje spojin, ki vsebujejo hidroksilne skupine (R-OH)

Vzorcu dodamo anhidrid očetne kisline ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) in izvedemo naslednjo reakcijo:



Nato dodamo vodo:

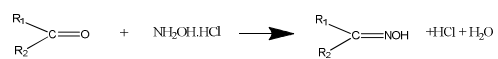


Izvedemo 2 titraciji:

1. titracija titracija dodanega anhidrida po reakciji z vodo
2. titracija titracija vzorca po dodatku anhidrida, izvedeni reakciji in dodatku vode.

• **Določevanje aldehydov in ketonov:**

1. Izvedemo reakcijo s hidroksilamin hidrokloridom (segrevanje!)



2. Titriramo sproščeno HCl

Obarjalne titracije

- Titracijske krivulje

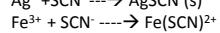
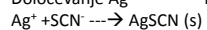
Končna točka titracije:

- Nastanek sekundarne oborine (Mohrova metoda); kloridni, bromidni ioni, kisle raztopine



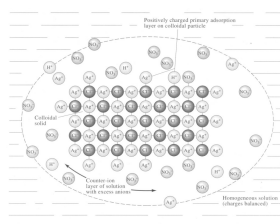
- Nastanek obarvanega kompleks (Vohardova metoda)

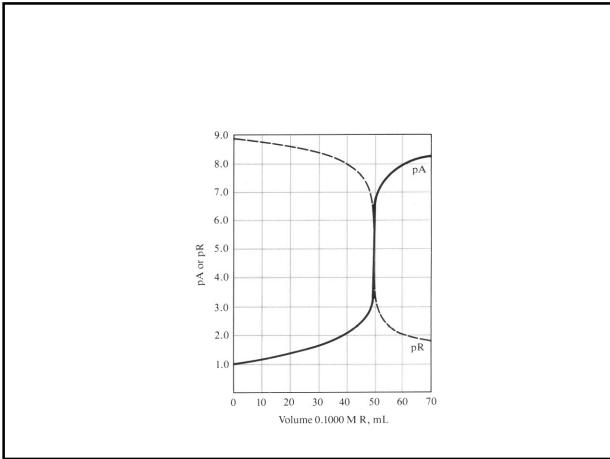
Določevanje Ag^+ - indirektno določevanje Cl^-

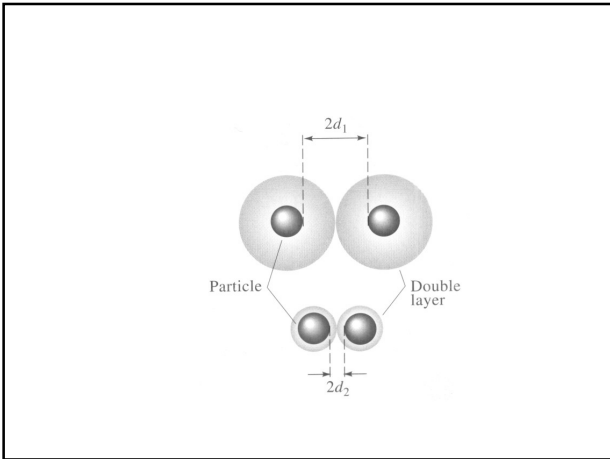


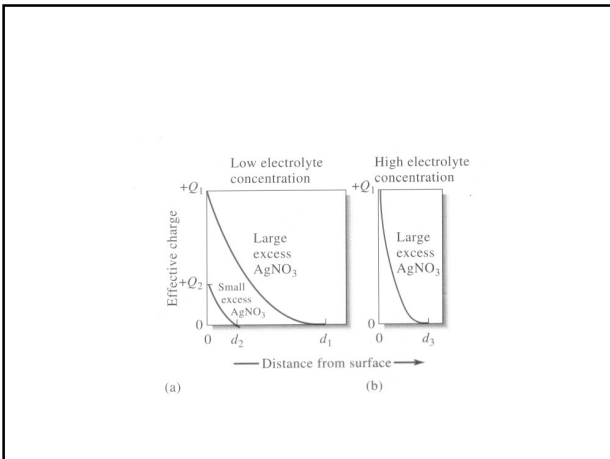
- Adsorpcijski indikatorji (Fajansova metoda)

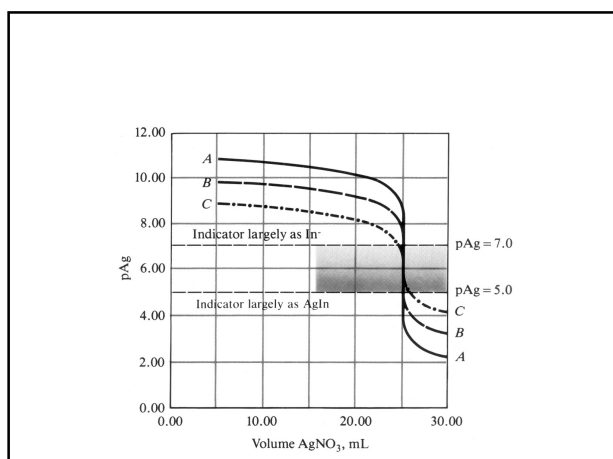
Kloridni ioni, $AgCl$, naboj oborine Adsorpcija fluoresceina!











Kompleksometrične titracije

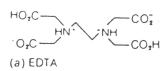
Kelati:

Ligandi (donorji elektronskih parov)

Kovinski ioni (akceptorji elektronskih parov)

- Koordinacijske vezi!

Pomemben ligand: EDTA (etilen-diamino očetna kislina (6 vezni ligand!))



$M^{n+} + L^{4-} \rightleftharpoons ML^{(n-4)-}$; $K_{ML} = \frac{[ML^{(n-4)-}]}{[M^{n+}][L^{4-}]}$

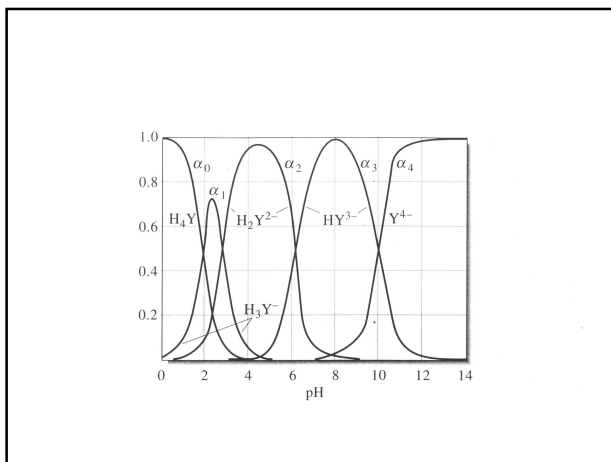
Konstante stabilnosti nekaterih kovinskih-EDTA kelatov

Ion	log K_{ML}	Ion	log K_{ML}
Tl ⁺	6,54	Zn ²⁺	16,50
Ag ⁺	7,32	Pb ²⁺	18,04
Ba ²⁺	7,86	Ni ²⁺	18,62
Mg ²⁺	8,79	Cu ²⁺	18,80
Ca ²⁺	10,69	Hg ²⁺	21,70
Fe ²⁺	14,32	Cd ²⁺	23,4
Al ³⁺	16,3	Fe ³⁺	25,1
Co ²⁺	16,31	Bi ³⁺	27,8
Cd ²⁺	16,46	Zn ⁴⁺	29,5

Prosti ligand L⁴⁻ ima izrazite **bazične** lastnosti

$$\alpha_{L^{4-}} = \frac{[L^{4-}]}{C} = f(\text{pH});$$

C je celokupna koncentracija nevezane EDTA



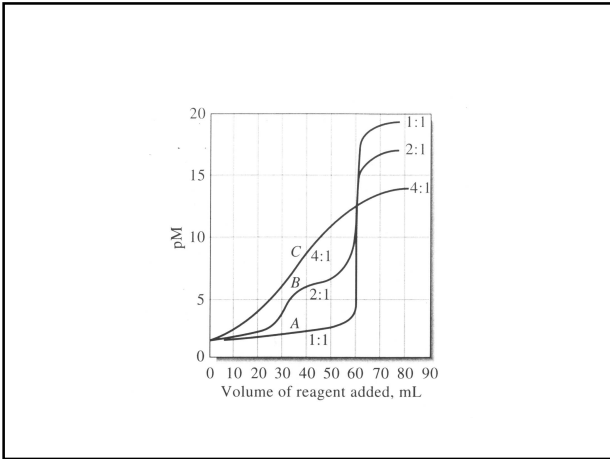
Pogojne konstante stabilnosti (konstante pri določenem pH !)

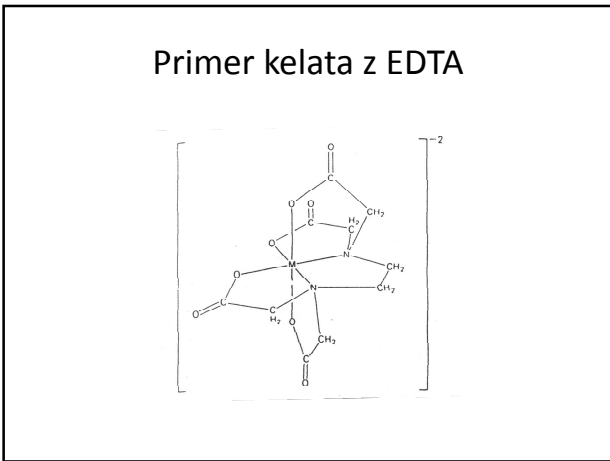
$MY^{n-4} \rightleftharpoons M^{n+} + Y^{4-}$ $K_{nest} = 1/K_{st}$

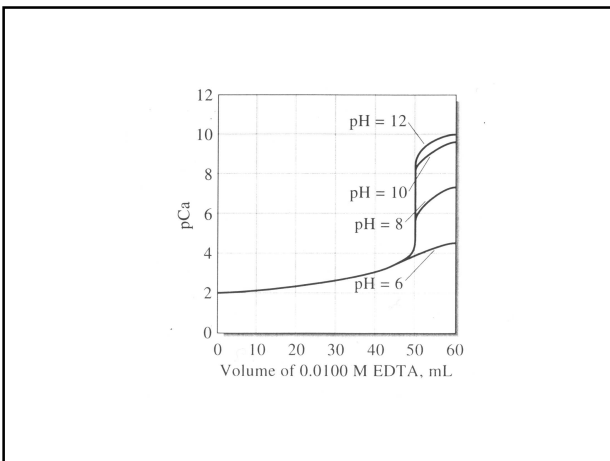
$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]$

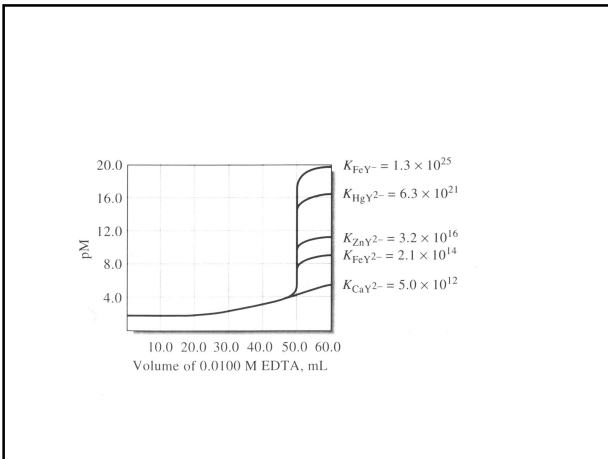
$$K_{nest} = \frac{1}{K_f} = \frac{[M^{n+}][Y^{4-}]}{[MY^{n-4}]} = \frac{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}{[MY^{n-4}]}$$

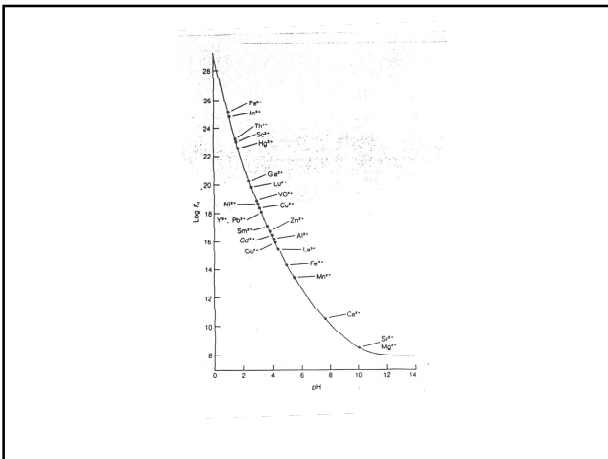
$K'_{MY} = \alpha_{Y^{4-}} \cdot K_f$ (pogojna konstanta stabilnosti!)





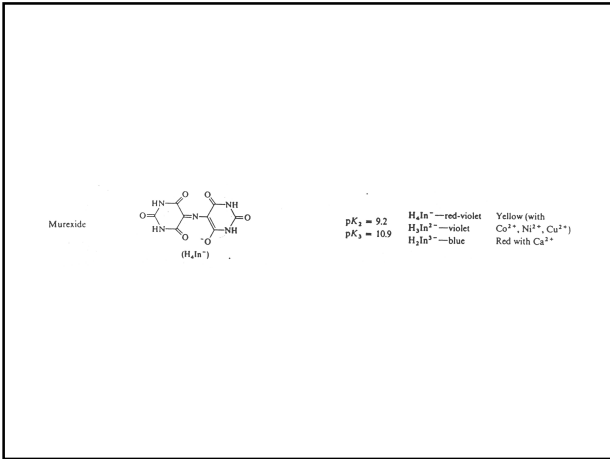


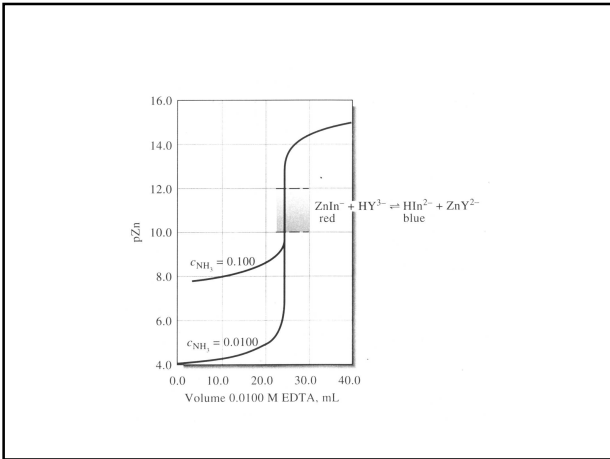


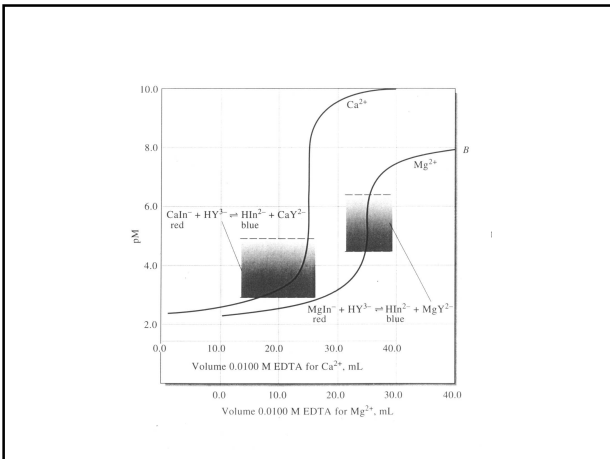


Indikatorji pri kompleksometričnih titracijah

<p>Eriochrome black T</p> <p style="text-align: center;">(H_2In^{2-})</p>	<p> $pK_1 = 6.3$ $pK_2 = 11.6$ </p>	<p> H_2In^{2-} — red HIn^{3-} — blue In^{4-} — orange </p> <p style="text-align: right;">Wine-red</p>
<p>Murexide</p> <p style="text-align: center;">(H_4In^{4-})</p>	<p> $pK_1 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$ </p>	<p> H_4In^{4-} — red-violet H_3In^{5-} — violet H_2In^{6-} — blue </p> <p style="text-align: right;">Yellow (with Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{+}) Red with Ca^{2+}</p>





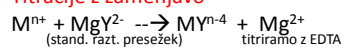


Načini titracij z EDTA

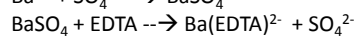
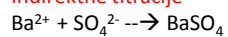
Direktna titracija

Retitracija (presežek EDTA titriramo s standardno raztopino kovinskih ionov)

Titracije z zamenjavo



Indirektne titracije



presežek
Presežek EDTA titriramo s standardno raztopino kov. ionov!
