

1. Obarjalne titracije

Pri obarjalnih titracijah prevedemo vzorec v oborino.

Obarjalne titracije so redke, ker:

- Primanjkuje pravšnjih indikatorjev
- Soobarjanje povzroča neenotna stehiometrijska razmerja
- Hitrost obarjalnih reakcij ni primerna za uporabo v titrimetriji

Ker absolutno netopne oborine ni, vse neposredne obarjalne titracije vsebujejo sistematično napako, saj je v raztopini še vedno nekaj vzorca.

2. Titracijska krivulja

- Izhajamo iz konstante topnostnega produkta oborine.
- Kot vidimo na grafu, se v prvem delu grafa spreminja koncentracija kloridnih ionov in sicer se zmanjšuje, pCl pa se povečuje.
- V ekvivalentni točki sta koncentraciji klorida in srebra v stehiometrijskem razmerju, ter izračunamo koncentracijo klorida kar iz topnostnega produkta.
- Po ekvivalentni točki, je zaradi majhne topnosti v raztopini še vedno nekaj klorida, ki ga izračunamo kar iz konstante topnostnega produkta.

3. Vplivi na ostrino končne točke

Koncentracija reagenta:

- Če imamo bolj koncentrirano raztopino reagenta ali titrant, so funkcijske spremembe pri majhnih volumnih reagenta zelo velike in lahko zaznamo ekvivalentno točko. Tukaj je titracijska napaka minimalna.
- Če pa imamo bolj razredčene raztopine reagenta ali titranta, pa so funkcijske spremembe zelo majhne in je težko zaznati ekvivalentno točko. Tukaj se moramo zavedati da bomo imeli veliko napako.

4. Vplivi na ostrino končne točke

Dovršenost reakcij:

- Jodidni ion tvori s srebrovimi najmanj topno oborino in tukaj je funkcijska sprememba pri majhnih volumnih okrog ekvivalentne točke zelo velika ter lahko zaznamo ekvivalentno točko v območju delovanja indikatorja.
- Bromatni ion ima relativno velik topnostni produkt in je funkcijska sprememba pri majhnih volumnih okrog ekvivalentne točke majhna in ekvivalentne točke ne moremo zaznat v območju delovanja indikatorja.

5. Končne točke

Načini zaznavanja končnih točk:

- Kemijski – indikatorji
- Potenciometrični
- Amperometrični

6. Kemijski indikatorji za obarjalne titracije

Metoda po Mohru – nastanek indikatorske oborine:

- Uporabljamo kalijev kromat
- Pogoji: topnost srebrovega kromata mora biti večja od topnosti oborine, ki jo daje vzorec.
- pH mora bit nevtralen ali rahlo bazičen, saj se bi drugače obarjal srebrov dikromat, ki ima večjo topnost od srebrovega kromata in bi prišlo do prevelike napake
- prvi presežek srebra reagira z kromatom in dobimo rdeče rjavo oborino.

7. Kemijski indikatorji za obarjalne titracije

Volhardova metoda – nastanek obarvanih kompleksov:

- uporabimo tiocianatne ione, ki reagirajo s presežkom srebra in nastane bela oborina.
- Kot indikator uporabimo železove(III) ione, ki s presežkom tiocianata raztopino obarvajo rdeče.

Metoda po Fajansu – adsorpcijski indikatorji:

- Uporabimo organske zmesi, ki ob presežku srebra adsorbirajo na površino oborine v bližini ekvivalentne točke. Ne gre le za spremembo barve temveč tudi za prenos barve iz raztopina na oborino ali obratno. Npr. na sliki je fluorescein, ki je sprva rumeno zelen, nato pa adsorbira na površino oborine in se obarva rdeče.

8. Potenciometrična titracija

- Drugi način zaznave končne točke je potenciometrična titracija.
- Merimo razliko potenciala med referenčno (uporabimo merkurosulfatno) in indikatorsko elektrodo (uporabimo srebrovo) v raztopini in spremembo tega potenciala ob dodajanju titrnega reagenta.
- Indikatorska elektroda naj bi bila občutljiva le na spremembe v koncentraciji želenega iona oz. snovi → želimo selektivnost, zato je izbira pravšnje indikatorske elektrode ključna.
- Tok skozi tokokrog mora bit čim manjši, da ne vplivamo na kemijske procese v raztopini.
- Uporaba pri titracijah:
 - o Kjer nimamo primernih indikatorjev
 - o Obarvanih, motnih raztopin
 - o Mešanic
 - o Majhnih prostornin vzorca

9. Potenciometrična titracija

Nernstova enačba:

- s pomočjo nernstove enačbe lahko izračunamo točke na titracijski krivulji
- nernstova enačba podaja v našem primeru odvisnost potenciala od koncentracije srebra.
- Ekvivalentni volumen na prvi sliki preberemo iz krivulje, če je ta dovolj strma
- Bolj natančno odčitavanje ekvivalentnega volumna pa ponavadi opravimo z numeričnim odvajanjem. Odvode izračunamo za posamezne intervale.

- Numerično lahko iz najbližje pozitivne vrednosti drugega odvoda, pripadajočega volumna dane titrne raztopine, pripadajočega dodatka $\Delta V = V(\Delta+) - V(\Delta-)$ in najbližje negativne vrednosti drugega odvoda izračunamo ekvivalentni volumen po zgoraj napisani enačbi.