

## Volumetrija

- načelo – mjerenje volumena otopine reagensa točno poznate koncentracije (titrand) koji je utrošen za potpunu reakciju s ispitivanom tvari (analitom); čitav postupak takvog mjerenja naziva se TITRACIJA pa se volumetrijske metode još znaju nazivati i titrimetrijske metode
- reakcije na osnovu kojih se provodi mjerenje u volumetriji moraju biti:
  - brze i ireverzibilne
  - stehiometrijski definirane (da bi se mogla izračunati količina ispitivane tvari)
  - u t.e. mora biti uočljiva promjena fizikalnih ili kemijskih svojstava otopine (za određeno ispitivanje mora postojati odgovarajući indikator)
  - točka ekvivalencije je teorijski pojam; češće se koristi termin završna točka titracije; to je onaj trenutak u kojem u potpunosti izreagira cijela količina analita tijekom reakcije s titrandom (objasniti na primjeru); treba napomenuti da je ekvivalentnost količina titranda i analita određena kemijskom jednadžbom; zato reakcija koja se koristi za određivanje mora biti stehiometrijski definirana.
  - osjetljive (mogu se odrediti male količine ispitivane tvari)
  - specifične (reakcije koje se koriste za određivanje određene vrste analita)
- tehnika volumetrijske analize jednostavna je, vrlo brza i puno lakša od gravimetrijske; nedostatak je manja točnost tih metoda vezano za određivanje završne točke titracije; otopinu tvari poznate koncentracije (standardnu otopinu) dodajemo iz birete u Erlenmayerovu tikvicu gdje se nalazi otopina analita s odgovarajućim indikatorom; standardna se otopina dodaje tako dugo dok se ne promijeni neko fizikalno ili kemijsko svojstvo otopine analita na što ukazuje promjena boje indikatora

### INDIKATORI

- tvari koje služe za vizualno određivanje završne točke titracije
- visoka osjetljivost – pri vrlo niskim koncentracijama moraju jasno obojiti otopinu koju titriramo
- upotrebljavaju se u vrlo niskim koncentracijama

### STANDARDNE OTOPINE

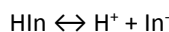
- otopine poznatih koncentracija (na 4 decimale) kojima se određuje analit
  - točno poznata koncentracija otopina određuje se na dva načina:
    1. preciznom odvagom, otapanjem i razrjeđivanjem tvari primarnog standarda na točno poznati volumen u odmjernoj tikvici
      - tvari čija se koncentracija određuje na takav način naziva se **primarni standard**; takva tvar mora imati određene svojstva:
        - ⇒ točno određen kemijski sastav i čistoću pro analysi
        - ⇒ stabilnost (ne smije se kemijski mijenjati pod utjecajem atmosfere)
        - ⇒ ne smije biti higroskopna ili hlapljiva
      - primarni standardi su npr. NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, AgNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, itd.
    2. pripremom otopine nazivne (približne) koncentracije, a prava se koncentracija onda određuje titracijom s otopinom primarnog standarda; takav se postupak naziva **STANDARDIZACIJA**; dobivena je otopina **sekundarni standard**
      - npr. nazivna koncentracija HCl  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; prava koncentracija je  $0,1012 \text{ mol L}^{-1}$ ; faktor otopine
- $$f = \frac{c(\text{prava})}{c(\text{nazivna})}$$

○ u zavisnosti od vrste kemijske reakcije na kojoj se zasnivaju volumetrijske metode možemo podijeliti u 4 grupe:

1. kiselo-bazne titracije
2. redoks titracije
3. taložne titracije
4. kompleksometrijske titracije

## Kiselo-bazne titracije

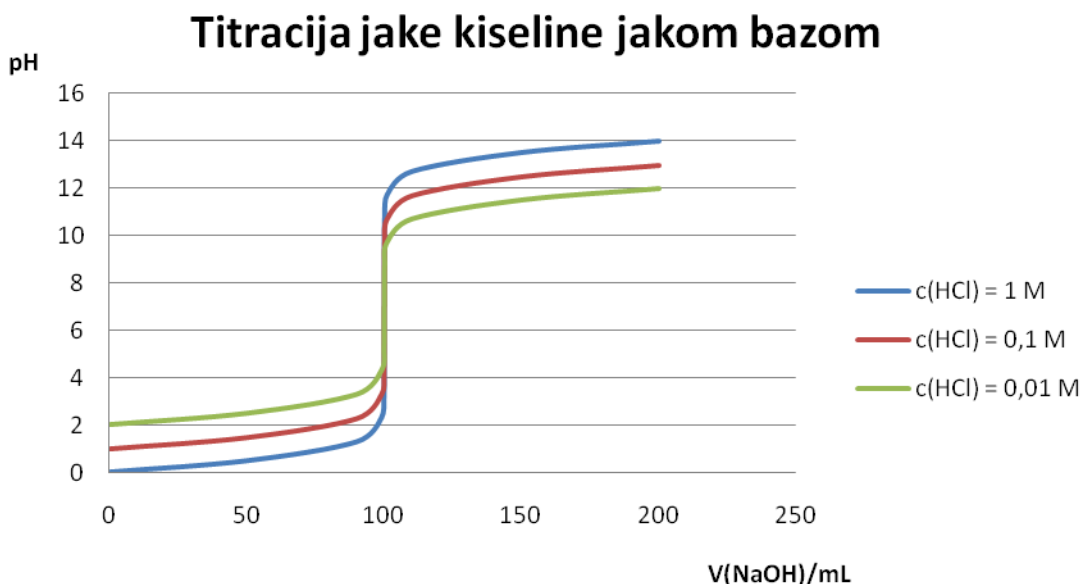
- ove se titracije zasnivaju na reakcijama između kiselina i baza; još ih zovemo neutralizacijske titracije
- za određivanje završne točke titracije koristimo kiselo-bazne indikatore, najpoznatiji su metil-oranž i fenolftalein
- po sastavu kiselo-bazni indikatori su slabe organske kiseline ili baze; kao i ostale kiseline i baze disociraju u vodenim otopinama:



HIn – kiseli oblik indikatora (boja 1)

In<sup>-</sup> - bazični oblik indikatora (boja 2)

- s obzirom da indikatori reagiraju kao kiseline odnosno baze tijekom titracije koriste se u malim količinama kako ne bi utjecali na potrošnju titranda te tako i na sam krajnji rezultat analize
- tijekom kiselo-baznih titracija mijenja se pH u otopini; svaki indikator ima svoj interval pH u kojem on mijenja boju
- m.o. kiseli indikator – mijenja boju u intervalu 3,2 – 4,4
- f.f. bazični indikator – mijenja boju u intervalu 8,0 – 9,8 (navesti boje oba indikatora)
- prilikom titracija kiselina i baza u otopini se mijenja pH; tu promjenu prikazujemo krivuljama titracije koje mogu izgledati na slijedeći način:



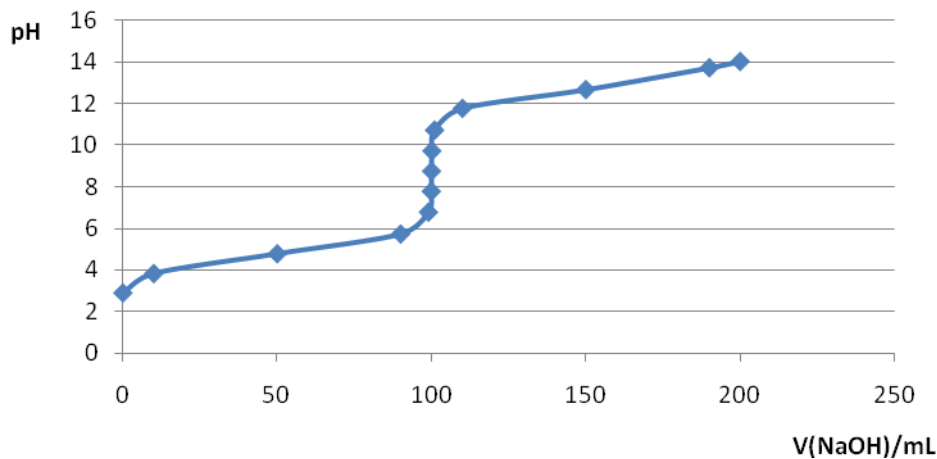
Na ovoj slici treba svakako primijetiti da se pH skok u točki ekvivalencije smanjuje kako se smanjuje koncentracija klorovodične kiseline. Samim time se i smanjuje mogućnost odabira prikladnog indikatora za samo određivanje. Naime, da bi se za neko određivanje mogao koristiti neki indikator njegov pH interval prijelaza boje mora se podudarati sa onim dijelom titracijske krivulje unutar kojeg se događa velika

promjena pH oko točke ekvivalencije. Najbolji je onaj indikator čiji se pH interval prijelaza boje poklapa s pH točke ekvivalencije.

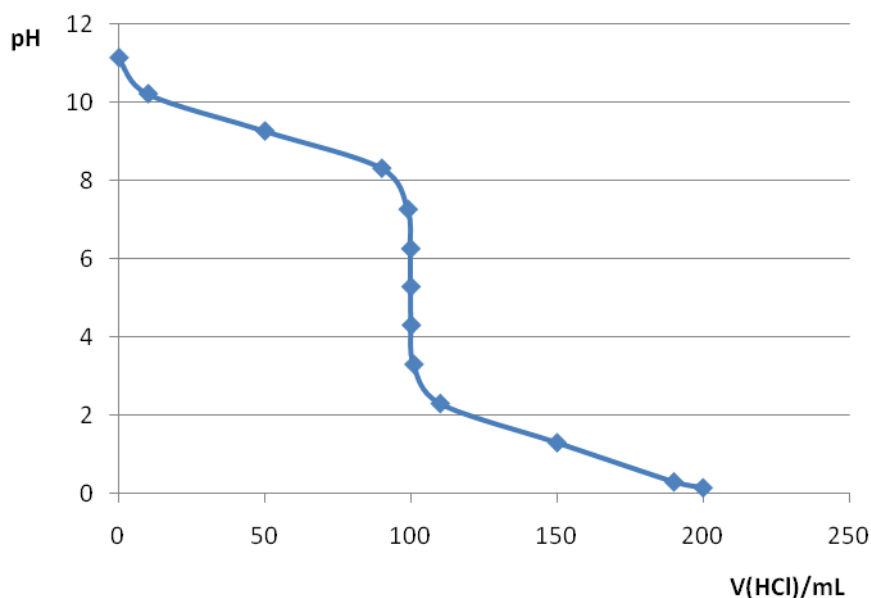
Nadalje, ukoliko imamo određivanje jake baze jakim kiselinom (ili obratno), pH točke ekvivalencije bit će kod  $\text{pH}=7$ . To je zbog toga što neutralizacijom jake baze i jake kiseline nastaje sol koja ne hidrolizira.

Krivulje mogu izgledati i na slijedeći način; vidi se da u ovim slučajevima točka ekvivalencije ne pada u  $\text{pH} = 7$  već je nešto niža odnosno viša, ovisno o tome koja se kiselina i baza upotrijebi.

## Titracija slabe kiseline jakim lužinom



## Titracija slabe lužine jakim kiselinom



Zadnje dvije slike prikazuju krivulje titracije za određivanja u kojima se koriste baze i kiseline nejednake jakosti. Neutralizacijom takvih baza i kiselina nastaju soli koje hidroliziraju pri čemu se pH točke ekvivalencije pomiče prema gore ili dolje. Na taj način se također smanjuje mogućnost odabira indikatora. Naime, kod titracije slabe kiseline jakim lužinom pH točke ekvivalencije pada iznad 7 zbog hidrolize nastale soli. Prilikom takvog određivanja nikako se ne bi mogao koristiti metil-oranž kao indikator jer je njegov pH interval prijelaza boje između 3,2 i 4,4 i taj se interval ne poklapa s pH skokom oko točke ekvivalencije. Na sličan način se u drugom primjeru ne bi mogao koristiti fenolftalein.