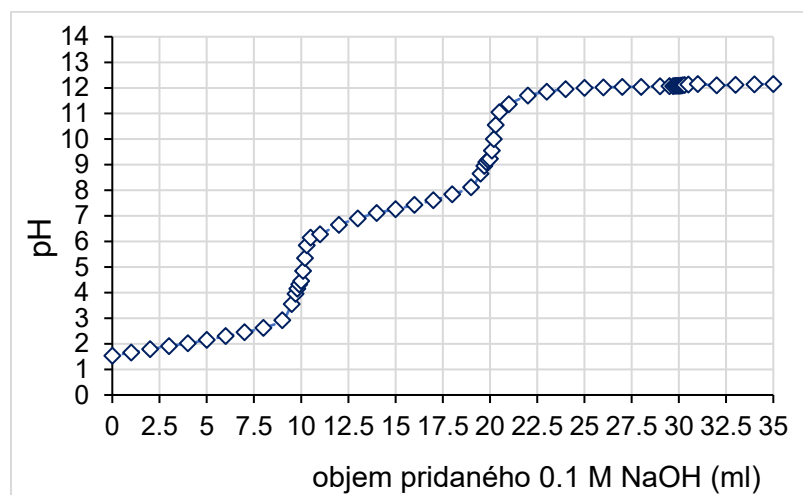


Príklad: Titrácia 10 ml 0,1M H_3PO_4 s 0,1M NaOH (interpretácia experimentálnych dát a identifikácia bodov ekvivalencie)

Keďže kyselina fosforečná je trojsýtna kyselina pri titrácii pozorujeme tri body ekvivalencie. Prvé dva sú pomerne zreteľné, pričom tretí – posledný je nevýrazný. Nasledovná tabuľka sumarizuje tri kroky neutralizačnej reakcie medzi H_3PO_4 a NaOH:

krok	reakcia	objem pridaného 0.1 M NaOH (ml)	pKa
1	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	10	2.15
2	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	20	7.2
3	$\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$	30	12.35

Ako pri iných acidobázických titráciách závislosť zmeny pH od objemu pridaného NaOH znázorníme graficky ako titračnú krivku.



Grafický záznam potvrdzuje, čo už bolo zmienené vyššie, a síce, že prvé dve disociačné reakcie H_3PO_4 sú ľahko detekovateľné, zatiaľ čo tretia je nevýrazná. Okrem toho graf naznačuje, že pH hodnoty inflexných bodov sú blízke pKa hodnotám daných disociačných reakcií. To samozrejme nie je náhoda.

Pre akýkoľvek acidobázický pár $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ platí tzv. Henderson–Hasselbalchova rovnica:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Ak platí rovnosť $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$, logaritmický člen má nulovú hodnotu, čiže $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Kde sa však tento bod nachádza na titračnej krivke? Pri titrácii sa podmienka $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ vyskytuje v bode polovičnej neutralizácie. Inak povedané, bod leží presne v polovici (z pohľadu objemu) medzi dvoma bodmi ekvivalencie, kde sa sklon mení pozvoľna. Ide o inflexný bod daného titračného segmentu. Geometria krivky teda vyjadruje povahu chemickej rovnováhy. Čiže tabuľku prezentovanú vyššie môžeme doplniť o tieto zistenia.

krok	reakcia	pK_a	polovičný objem vzhľadom na bod ekviv.	pH inflexného bodu
1	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	~ 2.15	5.0 ml	≈ 2.1
2	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	~ 7.20	15.0 ml	≈ 7.2
3	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	~ 12.35	25.0 ml	≈ 12.3

Hodnoty pK_a možno v zásade odčítať z titračnej krivky – takto boli určované v minulosti.

Relatívne ploché oblasti titračných kriviek s miernym a plynulým sklonom sú vlastne pufráčnymi oblasťami. V blízkosti každej hodnoty pK_a sa pH s pridanou zásadou mení pomaly. Preto sa tieto oblasti vyskytujú v blízkosti $pH \approx pK_a$.

Ako už možno z prezentovaných dát vyplynulo, pri identifikácii bodu ekvivalencie nemusíme použiť indikátor, ktorý nás zmenou farby upozorní na to, že došlo k neutralizácii. Bod ekvivalencie môžeme identifikovať analýzou titračnej krivky. V prípade prvých dvoch bodov ekvivalencie môžeme relatívne spoľahlivo konštatovať, že body ekvivalencie sa nachádzajú v mieste najstrmšieho rastu pH. Niekedy však na tento strmý nárast pripadá dosť široký interval pH hodnôt, pričom spárovanie určitého objemu s konkrétnou pH hodnotou nemusí byť jednoznačné. Okrem toho, v prípade tretieho – subtílného bodu ekvivalencie je jeho presná identifikácia tiež otázna. Na tento účel slúži prvá a druhá derivácia titračného záznamu. Prvá derivácia je vlastne grafické znázornenie pomeru zmeny pH na jednotku objemu pridaného NaOH ($\Delta pH / \Delta V_{NaOH}$). Druhú deriváciu možno objasniť nasledovne:

Predstavme si malú časť záznamu titračných dát

č. záznamu objem NaOH pH

1	V_{i-1}	pH $_{i-1}$
2	V_i	pH $_i$
3	V_{i+1}	pH $_{i+1}$

z jednotlivých trojíc za sebou zaznamenaných hodnôt objemu a pH vypočítame hodnotu podľa vzťahu

$$\frac{pH_{i+1} - 2 pH_i + pH_{i-1}}{(\Delta V)^2}$$

kde ΔV je rozdiel v objeme medzi susednými riadkami.

Bez toho, že by bolo nutné ísť do hĺbky, možno povedať, že maximálne hodnoty zobrazené v grafe prvej derivácie titračnej krivky vyjadrujú najstrmšie miesta titračnej krivky. V prípade druhej derivácie tieto najstrmšie miesta zodpovedajú nulovej hodnote (pretínajú horizontálnu os x). Vizualne to ilustruje dvojica grafov na nasledujúcej strane. Z obrázkov vyplýva, že tieto spôsoby môžu byť nápomocné pri identifikácii bodov ekvivalencie.

