

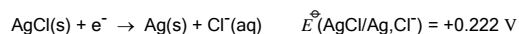
Potenciometrija

Potenciometrijske titracije

- Provode se mjerenjem potencijala članka koji uključuje i titriranu otopinu.
- Točka ekvivalencije određuje se iz dobivene ovisnosti izmjerene potencijala članka o volumenu dodanog titranta.

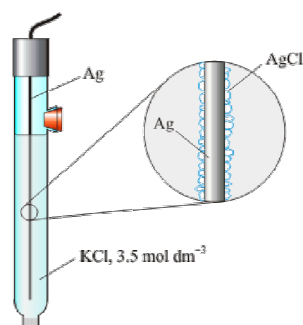
Indikatorska elektroda | Titrirana otopina : Referentna elektroda

Referentna srebro/srebro klorid elektroda

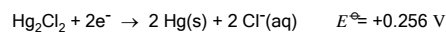


: KCl(3.5M) | AgCl(s) | Ag(s)

$$E(\text{AgCl/Ag, 3.5M KCl}) = +0.197 \text{ V}$$

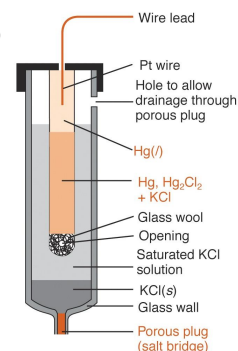


Referentna kalomel elektroda



: KCl(aq) | Hg₂Cl₂(zasićeni) | Hg(s) | Pt(s)

$c(\text{KCl})$	E / V
0,1 mol dm ⁻³	+0,334
1 mol dm ⁻³	+0,280
zasićena	+0,242



Potenciometrijske redoks titracije

- Indikatorska (redoks) elektroda je sastavljena od plemenitog metala (Pt, Au, Ag) uronjenog u otopinu u kojoj se odvija redoks reakcija.
- Indikatorska elektroda je u ravnoteži s oba redoks sustava.
- Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetima oksidiranog i reduciranog oblika i jednog i drugog redoks para.

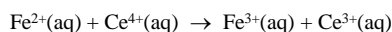
Redoks elektroda (Pt(s)) | Titrirana otopina : Referentna elektroda

$$E = E^\ominus_{(\text{Oks/Red})} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a(\text{Red.})}{a(\text{Oks.})}$$

1. Izračunajte potencijal indikatorske elektrode kod potenciometrijske redoks titracije 10 ml otopine 0.1 mol dm⁻³ FeSO₄ s otopinom 0.1 mol dm⁻³ Ce(SO₄)₂.

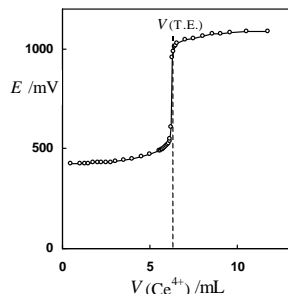
- Na početku titracije.
- Nakon dodanih 1 ml otopine 0.1 mol dm⁻³ Ce(SO₄)₂.
- Nakon dodanih 5 ml otopine 0.1 mol dm⁻³ Ce(SO₄)₂.
- Nakon dodanih 10 ml otopine 0.1 mol dm⁻³ Ce(SO₄)₂.
- Nakon dodanih 15 ml otopine 0.1 mol dm⁻³ Ce(SO₄)₂.

Potenciometrijske redoks titracije

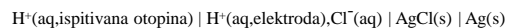


$$E = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})}$$

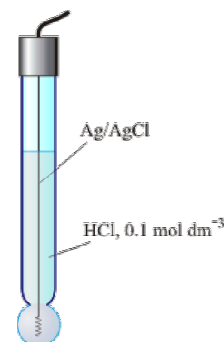
$$E = E_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a(\text{Ce}^{3+})}{a(\text{Ce}^{4+})}$$



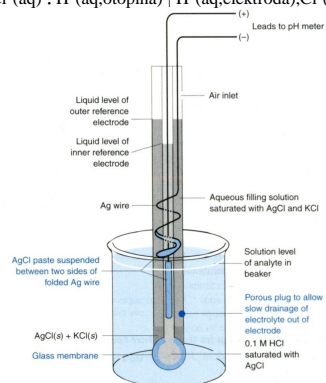
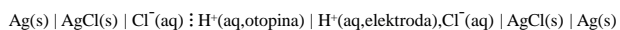
Mjerenje pH - Staklena elektroda



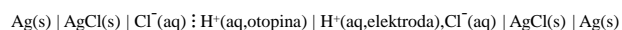
$$E = E_{(\text{AgCl elektroda})} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$



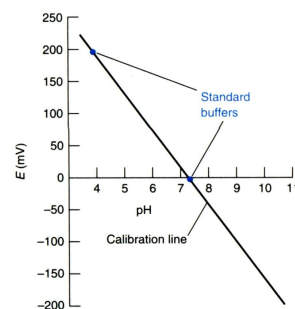
Kombinirana pH elektroda



Kalibracija pH metra

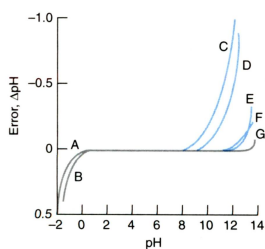


$$\frac{\text{pH}_X - \text{pH}_{S1}}{\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1}} = \frac{E_X - E_{S1}}{E_{S2} - E_{S1}}$$



Točnost pH mjerenja

- Ovisi o točnosti standardnih otopina.
- Kod otopina različitih ionskih jakosti dolazi do difuzijskog potencijala.
- Pri vrlo malim koncentracijama H^+ iona ($\text{pH} > 12$) staklena elektroda postaje osjetljiva na Na^+ ione.
- Pri vrlo velikim koncentracijama H^+ iona ($\text{pH} < 1$) površina staklene elektrode postaje zasićena H^+ ionima.



Točnost pH mjerenja

- Vrijeme odziva staklene elektrode je približno 30 sekundi.
- Potrebno je nadomještati otopinu KCl unutar staklene i referentne elektrode i rekalibrirati pH metar.
- Staklena elektroda se ne smije osušiti.
- Moguća je kontaminacija površine staklene elektrode.
- Kalibraciju je potrebno provoditi na temperaturi mjerenja.

Potenciometrijske pH titracije

Kiselo-bazna ravnoteža u vodenj otopini

Kemijska ravnoteža između kiselina i baza prisutnih u vodenj otopini je od iznimne važnosti u kemiji i biokemiji.

Ova kiselo-bazna ravnoteža se uspostavlja vrlo brzo (unutar nekoliko nanosekundi).

Prema Bronstedovoj definiciji

•kisljine su proton donori: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

•baze su proton akceptori : $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

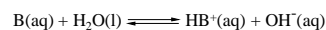
Kiselo-bazna ravnoteža u vodenj otopini

U vodenj otopini kisljina sudjeluje u reakciji:



$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

U vodenj otopini baza sudjeluje u reakciji:



$$K_b = \frac{a_{HB^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B}$$

Kiselo-bazna ravnoteža u vodenj otopini

Bronstedova ravnoteža za reakciju prijelaza protona u vodi može se prikazati jednađbom:



$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{Baza}}{a_{Kiselina}}$$

Kiselina i Baza čine konjugirani par, npr.: HCl i Cl⁻, NH₄⁺ i NH₃.

Konstante kiselosti prikazujemo na logaritamskoj skali:

$$pK_a = -\log K_a$$

Kiselo-bazna ravnoteža u vodenj otopini

Voda je **amfiprotična** - može djelovati i kao kisljina i kao baza:



Kisljina Baza



Baza Kisljina

Kiselo-bazna ravnoteža u vodenj otopini

U vodi dolazi do reakcije **autoprotolize**. Uspostavlja se ravnoteža:



Kisljina Baza

Konstanta autoprotolize vode definirana je prema jednađbi:

$$K_w = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-)$$

$$\text{Na } 25^\circ\text{C } K_w = 1.008 \cdot 10^{-14} \quad (pK_w = 14)$$

Kiselo-bazna ravnoteža u vodenj otopini

•Kiselo-bazna ravnoteža se uspostavlja vrlo brzo (unutar nekoliko nanosekundi).

•Aktivitet hidronijevog iona u otopini iskazuje se na pH skali :

$$pH = -\log a_{(H_3O^+)}$$

•Aktivitet hidroksilnog iona u otopini iskazuje se na pOH skali :

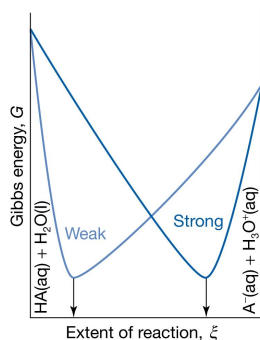
$$pOH = -\log a_{(OH^-)}$$

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (\text{na } 25^\circ\text{C})$$

Jake i slabe kiseline i baze

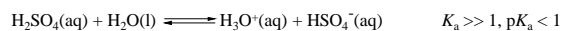
Jake kiseline i baze su one kod kojih je minimum Gibbsove energije otopine blizu produkata.

Slabe kiseline i baze su one kod kojih je minimum Gibbsove energije otopine blizu reaktanata.

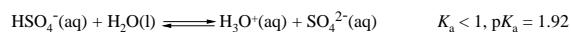


Jake i slabe kiseline i baze

Jake kiseline i baze su u vodi gotovo potpuno disocirane :



Slabe kiseline i baze su u vodi djelomično disocirane :



Potenciometrijske pH titracije

pH titrirane otopine, pri titraciji kiseline bazom ili obratno, mjeri se potenciometrijski pomoću staklene ili kombinirane pH elektrode.

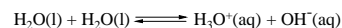
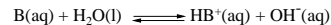
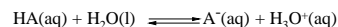
Staklena elektroda | Titirana otopina : Referentna elektroda

Iz ovisnosti izmjerenog pH o dodanom volumenu titranta (titracijska krivulja) odredit se stehiometrijska točka ekvivalencije.

Kod titracije slabih kiselina ili baza jakim bazom ili kiselinom, iz titracijskih krivulja može se odrediti i $\text{p}K_a$ odnosno $\text{p}K_b$ titrirane kiseline odnosno baze.

Kiselo-bazne titracije

U vodenoj otopini tijekom titracije kiselina s bazom ili obratno uspostavljaju se slijedeće ravnoteže:



Kiselo-bazne titracije jakih kiselina i baza

- Kod titracije otopine HCl s otopinom NaOH, u otopini su prisutni ioni Na^+ , Cl^- , H_3O^+ i OH^- .
- Na^+ , Cl^- su vrlo slaba kiselina odnosno baza i zanemarivo djeluju na pH otopine.
- pH otopine određen je suviškom H_3O^+ ili OH^- i autoprotolizom vode.
- U stehiometrijskoj točki ekvivalencije $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

Kiselo-bazne titracije slabih kiselina i jakih baza

- Kod titracije otopine CH_3COOH s otopinom NaOH, u otopini su prisutni ioni Na^+ , CH_3COO^- , H_3O^+ i OH^- .
- Na^+ je vrlo slaba kiselina i zanemarivo djeluju na pH otopine.
- pH otopine određen je disocijacijom slabe kiseline CH_3COOH , suviškom OH^- i autoprotolizom vode.
- U stehiometrijskoj točki ekvivalencije pH je određen s $\text{p}K_a$, $\text{p}K_w$ i $a(\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

Kiselo-bazne titracije slabih kiselina i jakih baza

Uzevši u obzir sve tri kiselo-bazne ravnoteže koje se uspostavljaju u vodenoj otopini pri titraciji slabe kiseline jakim bazom može se izvesti jednadžba titracijske krivulje (ovisnost pH titrirane otopine o volumenu dodanog titranta - jake baze):

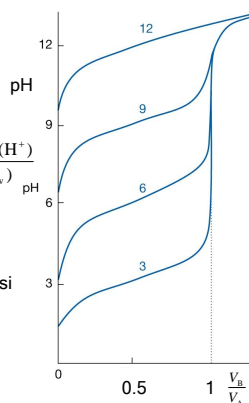
$$c(\text{H}^+) + \frac{c_o(\text{B}) \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{K_a \cdot c_o(\text{A}) \cdot V_A}{(V_A + V_B) \cdot (c(\text{H}^+) + K_a)} + \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$$

Kiselo-bazne titracije slabih kiselina i jakih baza

Jednadžba titracijske krivulje može se preurediti:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{(K_a + c(\text{H}^+)) \cdot (K_w - c^2(\text{H}^+)) + K_w \cdot c_o(\text{A}) \cdot c(\text{H}^+)}{(K_a + c(\text{H}^+))(c_o(\text{B}) \cdot c(\text{H}^+) + c^2(\text{H}^+) - K_w)}$$

Oblik titracijskih krivulja dobivenih titracijom slabe kiseline jakim bazom ovisi o $\text{p}K_a$ kiseline.



Kiselo-bazne titracije slabih kiselina i jakih baza

Pri titraciji slabe kiseline jakim bazom, pH otopine na početku titracije može se **približno** izračunati prema jednadžbi:

$$K_a = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot a_{(\text{A}^-)}}{a_{(\text{HA})}} \approx \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}{c_{o(\text{HA})}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{o(\text{HA})}$$

Kiselo-bazne titracije slabih kiselina i jakih baza

Nakon dodatka određenog volumena otopine baze a prije točke ekvivalencije, pH otopine se može **približno** izračunati prema **Henderson-Hasselbalchovoj** jednadžbi:

$$K_a = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot a_{(\text{A}^-)}}{a_{(\text{HA})}} \approx \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot c_{(\text{A}^-)}}{c_{(\text{HA})}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{(\text{HA})}}{c_{(\text{A}^-)}}$$

Kiselo-bazne titracije slabih kiselina i jakih baza

U točki ekvivalencije uspostavlja se ravnoteža :

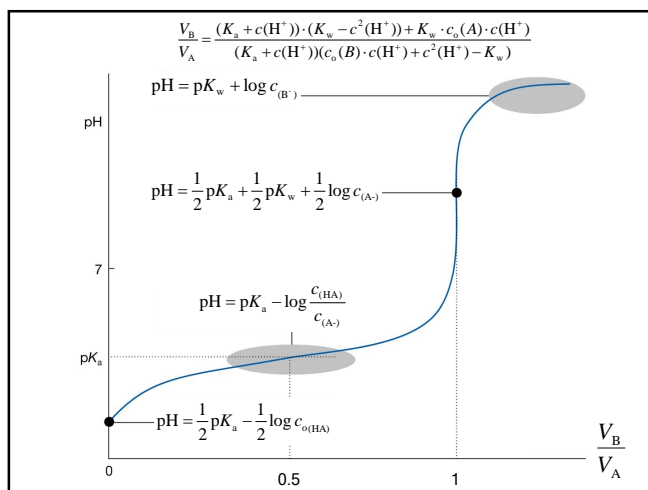


$$K = \frac{a_{(\text{HA})} \cdot a_{(\text{OH}^-)}}{a_{(\text{A}^-)}} \approx \frac{c_{(\text{HA})} \cdot c_{(\text{OH}^-)}}{c_{(\text{A}^-)}}$$

Hidronijevi ioni dolaze od autoprotolitičke ravnoteže vode :

$$K = \frac{a_{(\text{HA})} \cdot a_{(\text{OH}^-)}}{a_{(\text{A}^-)}} = \frac{a_{(\text{HA})} \cdot a_{(\text{OH}^-)} \cdot a_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}{a_{(\text{A}^-)} \cdot a_{(\text{H}_3\text{O}^+)}} = \frac{K_w}{K_a} \approx \frac{a_{(\text{OH}^-)}^2}{a_{(\text{A}^-)}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \log c_{o(\text{HA})}$$



Puferi

Mala promjena izmjerene pH otopine s dodatkom dodanog titranta kada je $\text{pH} = \text{p}K_a$ koristi se za pripremu puferских otopina.

Prema **Henderson-Hasselbalchovoj** jednadžbi:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{(\text{HA})}}{c_{(\text{A}^-)}}$$

2. Konstanta autoprotolize vode iznosi $\text{p}K_w = 14.17, 14.00$ i 13.84 na $20, 25$ i 30°C . Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju autoprotolize vode na 25°C .

3. Izračunajte pH 0.20 mol dm^{-3} otopine HCN u vodi. $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9.31$.

4. Izračunajte pH 0.15 mol dm^{-3} otopine NH_4Cl u vodi. Uzmite da je $\gamma_{\pm} = 0.6$ i $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9.25$.

5. Kod titracije $10 \text{ ml } 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine HClO ($\text{p}K_a(\text{HClO})=7.43$) s 0.01 mol dm^{-3} otopinom NaOH procijenite pH titrirane otopine

- a) na početku titracije.
- b) nakon dodanih 2 ml titranta.
- b) nakon dodanih 5 ml titranta.
- b) nakon dodanih 10 ml titranta.
- b) nakon dodanih 15 ml titranta.

6. Pri titraciji slabe kiseline jakim bazom kod dodatka titranta volumena u iznosu od polovice potrebne do stehiometrijske točke ekvivalencije izmjereni pH iznosi 5.40 .

- a) Izračunajte $\text{p}K_a$ i K_a kiseline.
- b) Koliko iznosi pH otopine ove slabe kiseline koncentracije $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$.

7. Izračunajte pH slijedećih otopina: a) $0.10 \text{ M } \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$, b) $0.10 \text{ M } \text{NaCH}_3\text{COO}(\text{aq})$, c) $0.10 \text{ M } \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$. $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9.25$ i $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.75$.

8. Izračunajte pH u točki ekvivalencije pri titraciji $25.00 \text{ mL } 0.1 \text{ M}$ limunske kiseline ($\text{p}K_a = 3.86$) s $0.15 \text{ M } \text{NaOH}(\text{aq})$. Izračunajte pH otopine kod dodatka titranta u volumenu od

- a) 10% , b) 25% i c) 50% od potrebnog do točke ekvivalencije.

9. Konstante kiselosti fosforne kiseline iznose: $\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.16$, $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7.21$ i $\text{p}K_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}) = 12.32$. Sastavite pufer a) $\text{pH} = 4.00$, b) $\text{pH} = 7.00$ i c) $\text{pH} = 10.00$ iz otopina H_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , i K_3PO_4 .