

POTENCIOMETRIJA I/II

Mjerenje pH i potenciometrijska titracija slabe kiseline s jakim lužinom

SVRHA RADA

- Upoznavanje s radom pH-metra. Određivanje značajki staklene elektrode.
Upotreba potenciometrije u analitičke svrhe i za određivanje konstante ravnoteže.

ZADATAK

1. Pripremiti jedan acetatni ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$) pufer zadanog pH prema jednadžbi (8).
2. Odrediti standardni elektrodni potencijal (E°) i vrijednost $\Delta E/\Delta \text{pH}$ za staklenu elektrodu.
3. Odrediti vrijednost pH pripremljenog pufera:
 - interpolacijom iz grafičkog prikaza $E_{\text{MF}} = f(\text{pH})$
 - računski iz nagiba i odsjeka $E_{\text{MF}}(\text{pH})$
4. Potenciometrijskom titracijom odrediti koncentraciju ishodne slabe kiseline.
5. Odrediti konstantu ravnoteže disocijacije slabe kiseline.

UVOD

Definicija pH-vrijednosti

Kiselost otopine ovisi o koncentraciji iona H^+ , a izražava se fizikalnom veličinom pH. Definicija pH-vrijednosti temelji se na izrazu

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

gdje je a_{H^+} relativni aktivitet vodikovih iona. Relativni aktivitet vodikovih iona u otopini jednak je

$$a_{\text{H}^+} = \gamma \cdot (c_{\text{H}^+} / \text{mol dm}^{-3}) \quad (2)$$

gdje je c_{H^+} koncentracija vodikovih iona, a γ koeficijent aktiviteta vodikovih iona u otopini. Praktična pH skala definirana je prema jednadžbi (2) pomoću standardnih puferskih otopina. Elektrokemijske metode mjerenja pH temelje se na Nernstovoj jednadžbi, koja se za elektrode osjetljive na koncentraciju vodikovih iona (npr. staklena ili kinhidronova elektroda) može pisati kao

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln(\gamma c_{\text{H}^+} / \text{mol dm}^{-3}) \quad (3)$$

E je elektrodni potencijal staklene elektrode (vidi citiranu literaturu), E° je standardni elektrodni potencijal staklene elektrode, R je opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, F je Faradayeva konstanta. Elektromotivnost članka E_{MF} (elektromotorna sila, razlika elektrodnih potencijala) sastavljenog od npr. staklene i referentne elektrode jest

$$E_{\text{MF}} = E - E_{\text{ref}} \quad (4)$$

gdje je E potencijal staklene elektrode, a E_{ref} potencijal referentne elektrode, npr. kalomelove elektrode ili elektrode srebro-srebrov klorid. Prema jednažbama (1) - (4), elektromotivnost članka jest

$$E_{\text{MF}} = E^\circ - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad (5)$$

Koeficijent $RT \ln 10 / F$ ovisi o temperaturi; npr. pri 20 °C iznosi 0,0582 V, a pri 25 °C je 0,0592 V. Za većinu staklenih elektroda ta je vrijednost nešto manja, ovisno o kvaliteti stakla i stanju elektrode. Pri mjerenju pH, za baždarenje članka koriste se puferi. Mjereći elektromotivnost pufera poznatih pH-vrijednosti određuje se ovisnost elektromotivnosti članka o pH, $E_{\text{MF}}(\text{pH})$. Iz nagiba i odsječaka te linearne ovisnosti te izmjerene elektromotivnosti članka u nepoznatom uzorku računa se pH nepoznatog uzorka.

Puferi su otopine slabih kiselina i njihovih soli, relativno visoke koncentracije, a pH vrijednost im je vrlo stabilna. Primjer pufera je vodena otopina octene kiseline i natrijeva acetata. pH-vrijednost te otopine može se izračunati iz konstante ravnoteže ionizacije (disocijacije) octene kiseline, K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (6)$$

OAc^- je oznaka za acetatni (CH_3COO^-) ion. U slučaju koncentriranih otopina HOAc i NaOAc mogu se rabiti približenja

$$[\text{OAc}^-] = c(\text{NaOAc})_{\text{tot}}; [\text{HOAc}] = c(\text{HA})_{\text{tot}} \quad (7)$$

gdje $c(\text{NaOAc})_{\text{tot}}$ i $c(\text{HOAc})_{\text{tot}}$ označavaju ukupnu (analitičku) koncentraciju. Iz jednažbi (6) i (7) dobiva se

$$\text{pH} = -\lg(K_a / \text{mol dm}^{-3}) + \lg \frac{c(\text{NaOAc})_{\text{tot}}}{c(\text{HOAc})_{\text{tot}}} \quad (8)$$

Mjerenje pH

Precizna pH-mjerenja vrše se tako da se izmjeri elektromotivnost članka za dva standardna pufera ($E_{\text{MF}(1)}$ i $E_{\text{MF}(2)}$), kao i za otopinu koja se ispituje ($E_{\text{MF}(x)}$). Poželjno je da se pH nepoznate otopine (pH_x) nalazi između pH-vrijednosti pufera pH_1 i pH_2 . Prema jednažbi (5)

$$\text{pH}_x = \frac{E_{\text{MF}(x)} - E_{\text{MF}(1)}}{E_{\text{MF}(2)} - E_{\text{MF}(1)}} (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) + \text{pH}_1 \quad (9)$$

Komercijalni pH-metri omogućuju direktno izračunavanje pH-vrijednosti prema jednažbi (9) ukoliko je baždarenje načinjeno s dva pufera. Instrumenti su izrađeni tako da gornji proračun vrši procesor pH-metra. Pri baždarenju s jednim puferom pretpostavlja se teorijska vrijednost za nagib funkcije $E_{\text{MF}} = f(\text{pH})$, što je nepouzdanost, osobito ako je mjereni pH znatno različit od pH-vrijednosti pufera. Baždarenje s dva pufera uklanja taj problem i valja ga primjenjivati za sva važnija mjerenja.

Potenciometrijska titracija

Pri titraciji slabe kiseline jakim bazom dolazi do disocijacije slabe kiseline (jednadžba 6) smanjuje se koncentracija H^+ iona, a povećava koncentracija OH^- iona. Događa se reakcija



Ova je reakcija suprotna reakciji disocijacije (ionizacije) vode



Voda izrazito slabo disocira. Termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode K_w^o je

$$K_w^o = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = \frac{y_{\pm}^{-2} [H^+][OH^-]}{\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}} \quad (12)$$

gdje je \bar{y}_{\pm} prosječni koeficijent aktiviteta (literatura; interakcije između iona u otopinama). Pri 25 °C termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode K_w^o iznosi $1,023 \times 10^{-14}$.

Za titraciju slabe kiseline jakim bazom upotrebljava se otopina titranta relativno visoke koncentracije u odnosu na koncentraciju otopine koja se titrira. Funkcija $pH(v)$ imati će nagli skok u točki ekvivalencije ($v = v_e$). Prema tome se završna točka određuje iz grafičkog prikaza: pH prema v . Za dvoprotonsku kiselinu krivulja će imati dva skoka, koji odgovaraju prvom i drugom stupnju neutralizacije, ukoliko su vrijednosti konstanti deprotonacije razmaknute za par redova veličina. Analogno tome, krivulja titracije troprotonske kiseline imat će tri skoka ako je zadovoljen isti uvjet o vrijednosti konstanti disocijacija. Ako se radi o vrlo slaboj monoprotosnoj kiselini, kao što je npr. octena kiselina, pH -vrijednost za $v = v_e/2$ je

$$pH_{1/2} = -\lg(K_a/\text{mol dm}^{-3}) \quad (13)$$

gdje je K_a koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline definirana sa

$$K_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]} \quad (14)$$

Kada je približno polovica početne koncentracije octene kiseline u nedisociranom obliku, druga polovica je neutralizirana i nalazi se u obliku slobodnih acetatnih iona, tako da je

$$[OAc^-] = [HOAc] \quad (15)$$

Prema tome, za $v = v_e/2$

$$K_a/\text{mol dm}^{-3} = [H^+]/\text{mol dm}^{-3} = 10^{-pH_{1/2}} \quad (16)$$

IZVEDBA EKSPERIMENTA

(1) Priprema pufera:

Pripremite jedan acetatni pufer zadane pH vrijednosti (HOAc i NaOAc). Koncentracije komponenata neka se kreću od $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

(2) Mjerenje pH:

U ovoj vježbi elektromotivnost članka mjeri se potenciometrom s velikim unutarnjim otporom. Članak se sastoji ili od odvojene staklene i referentne Ag/AgCl elektrode ili kombinirane elektrode (koja se također sastoji od staklene i referentne Ag/AgCl elektrode) Vrijednosti elektromotivnosti očitavaju se tek pošto se stabiliziraju (5 do 10 minuta).

Potrebno je izmjeriti elektromotivnost članka za pet različitih komercijalnih pufera, kao i za pripremljeni acetatni pufer $E_{MF(x)}$.

(3) Potenciometrijska titracija slabe kiseline jakim bazom

U čašu za titraciju pipetom se odmjeri 20 cm^3 octene kiseline koncentracije približno $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, te se menzурom doda 30 cm^3 destilirane vode. Isprane elektrode (ili kombinirana elektroda) urone se pažljivo u otopinu koja se titrira. Za titraciju se rabi mikropipeta, a dodaje se $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH. Planirajte volumene pojedinih dodataka lužine! Titracija se može smatrati završenom kad je $v(\text{NaOH}) \approx 2v_e(\text{NaOH})$.

PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja elektromotivnosti članka staklena elektroda - referentna elektroda prikazuju se tablično i grafički kao E_{MF} prema pH. Vrijednost $\Delta E/\Delta \text{pH}$ i standardni elektrodni potencijal članka odrede se iz grafičkog prikaza $E_{MF} = f(\text{pH})$, a zatim se pomoću jednadžbe (5) izračuna standardni elektrodni potencijal staklene elektrode. Iz istog se grafičkog prikaza očita pH-vrijednost pripremljenog pufera.

Vrijednost pH- pripremljenog pufera izračuna se i iz nagiba i odsječka ovisnosti $E_{MF} = f(\text{pH})$. Dobivene rezultate treba prodiskutirati i usporediti s izračunatom pH-vrijednosti pripremljenog pufera!

Rezultati titracije slabe kiseline prikazuju se tablično i grafički kao ovisnost pH o volumenu dodane lužine. Volumen lužine u točki ekvivalencije odredi se iz točke infleksije u grafičkom prikazu $\text{pH} = f(v(\text{NaOH}))$. Konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline izračuna se pomoću jednadžbe (16)