

pH-METRIJSKA TITRACIJA

E – elektrodni potencijal
 E^0 – standardni elektrodni potencijal
O – oksidovana vrsta
R – redukovana vrsta
a - aktivnost

e – elementarno nanelektrisanje
R – univerzalna gasna konstanta
T – apsolutna temperatura
n – broj elektrona razmenjenih u polureakciji
 ε – elektromotorna sila



Teorijske osnove

Elektrodni potencijal je funkcija aktivnosti učesnika odgovarajuće elektrodne reakcije $O + n e^- \leftrightarrow R$, po Nernstovoj jednačini ravnotežnog elektrodnog potencijala:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (1)$$

Standardni elektrodni potencijal (E^0) predstavlja vrednost elektrodnog potencijala pri jediničnim aktivnostima učesnika elektrodne reakcije.

Vodonična elektroda s jediničnim aktivnostima učesnika elektrodne reakcije $\frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow H^+ + e^-$ opšte je prihvaćena kao osnovna referentna elektroda u odnosu na koju se mere i izražavaju elektrodni potencijali drugih elektroda. Prema konvenciji, standardni potencijal vodonične elektrode jednak je nuli.

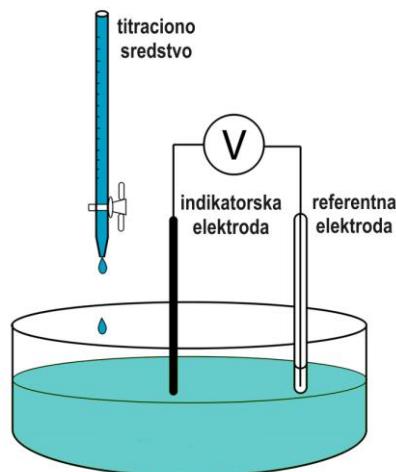
Elektromotorna sila (EMS, ε) elektrohemiske ćelije definiše se kao razlika elektrodnih potencijala katode i anode. EMS se može meriti voltmetrom velikog unutrašnjeg otpora, ili kompenzacijom metodom pomoću mosta jednosmerne struje.

Referentne elektrode

Elektrode stalnog, poznatog potencijala u odnosu na koje se određuje potencijal drugih elektroda nazivaju se referentne elektrode. Osnovna referentna elektroda je vodonična, ali kako je nepraktična, najčešće se koriste srebro/srebro-hloridna ($Ag/AgCl$), kalomska (Hg/Hg_2Cl_2), ili sulfatna (Hg/Hg_2SO_4) elektroda.

Primena

pH vrednost po definiciji predstavlja negativni logaritam aktivnosti vodoničnih jona. pH vrednost nekog rastvora može se meriti pomoću elektrode čiji je potencijal funkcija aktivnosti H^+ jona, spregnute sa nekom referentnom elektrodom.



Slika 1. Aparatura za potenciometrijsku titraciju

pH-metrijske titracije spadaju u potenciometrijske kiselinsko-bazne titracije. Potenciometrijske titracije su kvantitativna metoda određivanja sadržaja ispitivane supstance u rastvoru titrovanjem i praćenjem promene potencijala pogodne indikatorske elektrode, u odnosu na neku referentnu elektrodu.

U slučaju pH-metrijske titracije, ekvivalentna tačka se određuje na osnovu promene pH vrednosti, koja se meri u toku cele titracije staklenom elektrodom, u sprezi sa nekom referentnom elektrodom.

pH-METRIJSKA TITRACIJA

Postupak

- U normalnom sudu pripremiti 50 ml 0,01 M rastvora kiseline.
- Biretu napuniti 0,1 M rastvorom NaOH i nivo rastvora dovesti na početak skale.
- Napravljen rastvor preneti u čašu sa magnetom, i postaviti je na magnetnu mešalicu.
- Rastvor kvantitativno preneti u čašu. U čašu ubaciti i magnetič. Čašu postaviti na magnetnu mešalicu.
- Kalibrirati pH-metar.
- Uroniti elektrodu pH-metra u rastvor tako da ne dodiruje zidove čaše i da magnetič pri rotaciji ne udara od nju.
- Titrovati 50 ml 0,01 M kiseline rastvorom 0,1 M NaOH.
- Dodavati po 0,2 ml rastvora baze i posle svakog dodatka očitati vrednost pH na pH-metru.
- Nacrtati krivu titracije predstavljanjem $\text{pH} = f(x)$, gde je x broj dodatih molova baze podeljen sa polaznim brojem molova kiseline (stepen istitrovanosti). Odrediti završnu tačku titracije nalaženjem prevojne tačke ove krive.
- Nacrtati diferencijalnu krivu $d(\text{pH}) / dx = f(x)$ i sa nje odrediti završnu tačku titracije.
- Izračunati konstantu disocijacije K_a sirćetne kiseline na dva načina:
 - a) iz jednačine titracione krive koja važi u oblasti gde je $0 < x < 1$:

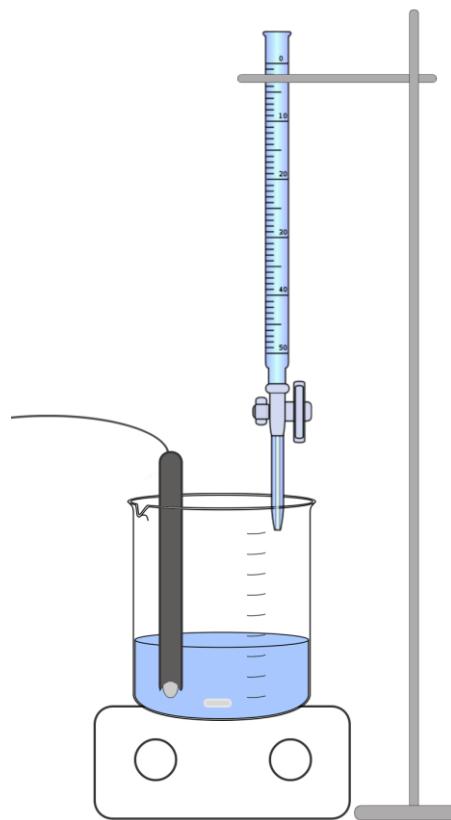
$$c_{H^+} = \frac{K_a(c_a^0(1-x)\theta - c_{H^+} + c_{OH^-})}{c_a^0 x \theta + c_{H^+} - c_{OH^-}}$$

gde je c_a^0 - početna koncentracija kiseline, $\theta = V \cdot (V+v)^{-1}$ - korekcija za razblaživanje u toku titracije: v je ukupna dodata zapremina titranta pri odgovarajućem stepenu istitrovanosti x , V je početna zapremina rastvora koji se titruje.

b) iz izraza za pH na završnoj tački titracije:

$$\text{pH}(ZTT) = \frac{1}{2} (pK_a + pK_v + \log c_a^0)$$

gde je K_v jonski proizvod vode, $K_v = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \text{ M}^2$.



Slika 2. Shema aparature za pH-metrijsku titraciju



Slika 3. pH-metar