

Analizna kemija I

7. Nevtralizacijske titracije

Nevtralizacija: reakcija izmenjave protonov

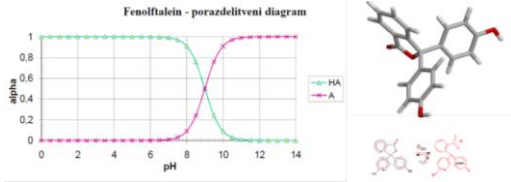
- Reakcija med Brønstedovimi kisljinami in bazami.

$$H_xA + xOH^- \leftrightarrow xH_2O + A^{x-}$$
- Titracijska krivulja $pH=f(V_R)$
- Vrste titracij:
 - Močna kislina-močna baza,
 - Šibka kislina/baza
 - Enoprotionska, dvoprotionska,..., večprotionska,
 - Pufrske mešanice.
 - Mešanice kisljin/baz
 - Močna + šibka,...
 - Amfiprotične spojine
 - Zelo šibke kisljine – titracije v nevodnih topilih.
- Uporaba titracij.

Določitev/zaznava končne točke

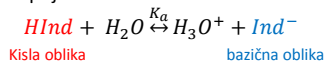
- Končno točko določimo:
 - S **kisljinsko – baznimi** indikatorji
 - Z **instrumentalno** detekcijo:
 - Merjenje pH (potenciometrično s stekleno elektrodo),
 - Merjenje prevodnosti,
 - Fotometrično,
 - Termometrično.
 - ...

Indikator fenolftalein



Kislinsko – bazni indikatorji

- So organske spojine s šibko kislimi ali bazičnimi lastnostmi:



$$K_a^{Ind} = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

- Barvni preskok: $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a^{Ind}} \geq 10 \text{ do } \frac{1}{10}$

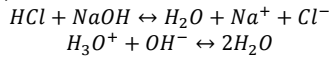
$$\Delta pH = pK_a \pm 1$$

Pomembnejši kislinsko bazni indikatorji

Indikator	pH prehoda	Sprememba barve
Timol modro	1,2 – 2,8	Rdeča ↔ rumena
Metil rumeno	2,9 – 4,0	Rdeča ↔ rumenooranžna
Bromfenol modro	3,0 – 4,5	Rumena ↔ vijolična
Metiloranž	3,1 – 4,4	Rdeča ↔ rumena
Bromkrezol zeleno	3,8 – 5,4	Rumena ↔ modra
Metil rdeče	4,4 – 6,2	Rdeča ↔ rumena
Klorfenol rdeče	4,8 – 6,4	Rumena ↔ rdeča
Bromtimol modro	6,0 – 7,6	Rumena ↔ modra
Fenol rdeče	6,4 – 8,2	Rumena ↔ rdeča
Krezol vijolično	7,4 – 9,0	Rumena ↔ vijolična
Timol modro	8,0 – 9,6	Rumena ↔ modra
Fenolftalein	8,2 – 9,8	Brezbarvna ↔ vijolična
Timolftalein	9,3 – 10,5	Brezbarvna ↔ modra
Alizarin rumeno	10,1 – 12,1	Rumena ↔ vijolična

Titracija močnih kislin in baz

- Titracija močnih kislin z močnimi bazami (močni elektroliti):



- Konstanta titracije: $K_t = \frac{1}{K_w} = 1 \times 10^{14}$
- Pogoj za kvantitativno titracijo ($\geq 99,9\%$):

$$K_t \geq K_t^{eksp} = \frac{10^6(V_{HCl}^0 + V_{NaOH}^e)}{C_{HCl}^0 V_{HCl}^0 + C_{NaOH}^0 V_{NaOH}^e}$$

Titracija HCl z NaOH

- $HCl + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$
- Koncentracijo zvrsti podaja električna nevtralnost:

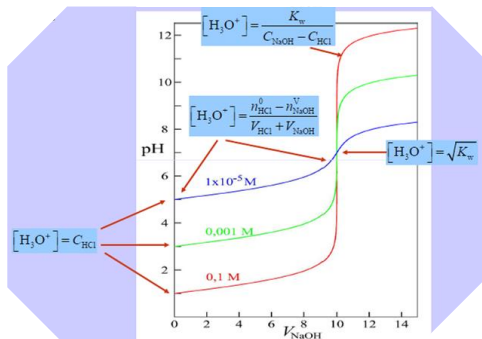
$$[H_3O^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

$$[Na^+] = C_{NaOH}^V = \frac{C_{NaOH}^0 V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}; [Cl^-] = C_{HCl}^V = \frac{C_{HCl}^0 V_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

$$[H_3O^+] + C_{NaOH} = C_{HCl} + [OH^-]$$

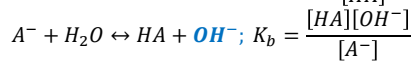
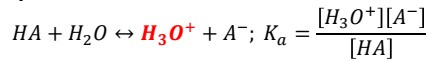
- Pred ET:** $C_{HCl} - C_{NaOH} \gg [OH^-]$ $[H_3O^+] = C_{HCl} - C_{NaOH} = \frac{n_{HCl}^0 - n_{NaOH}^V}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$
- V ET:** $[H_3O^+] = [OH^-] = (K_w)^{1/2}; pH = 7,0$
- Po ET:** $[OH^-] = C_{NaOH} - C_{HCl} + [H_3O^+] \approx C_{NaOH} - C_{HCl}$

Titracija HCl z NaOH – vpliv koncentracije



pH konjugiranega kislinsko – baznega para

- pH kislinsko baznega para HA/A⁻ določajo protolitske reakcije



- pH zavisi od velikosti K_a in K_b .

Izračun pH konjugiranega HA/A⁻ para

- pH kisline C_{HA} in njej konjugirane baze C_{NaA} :

$$C_{HA} + C_{NaA} = [HA] + [A^-],$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$$

- $[Na^+] = C_{NaA}$

$$[A^-] = C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-],$$

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-].$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+](C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-])}{(C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-])}$$

- Poenostavitve glede na C_{NaA} , C_{HA} , $[H_3O^+]$ in $[OH^-]$.

pH konjugiranega HA/A⁻ para

- C_{NaA} , $C_{HA} \gg [H_3O^+]$, $[OH^-]$:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]C_{NaA}}{C_{HA}} \quad pH = pK_a + \log \frac{C_{NaA}}{C_{HA}}$$

Henderson – Hasselbach-ova enačba

- Konjugiran kislinsko – bazni par se upira spremembi pH – **pufrske lastnosti**
- Pufrska raztopina je neobčutljiva na razredčenje in dodatek kisline ali baze.

Puferska kapaciteta

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = -\frac{dC_A}{dpH}$$

- Puferska kapaciteta je **največja pri $[HA] = [A^-]$** .
- Uporabno pufersko območje: **$pH = pK_a \pm 1$**

- Titracija močne kisline z močno bazo:

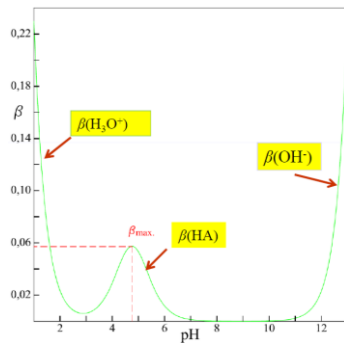
$$\beta = 2,3([H_3O^+] + [OH^-])$$

- Titracija šibke kisline z močno bazo:

$$\beta = 2,3 \left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{C_{HA}K_a[H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2} \right)$$

Puferska kapaciteta nekaterih raztopin

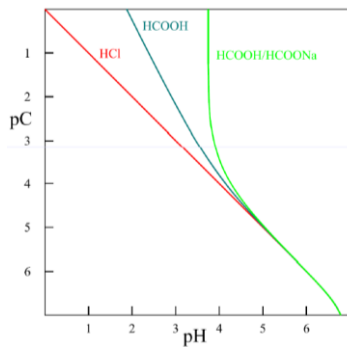
Raztopina	pH	β
0,1 M HCl	1,00	0,23
0,1 M CH ₃ COOH	2,85	0,006
0,05 M HOAc/NaOAc	4,70	0,058
0,1 M NaOH	13,0	0,23
H ₂ O	7,0	$4,6 \times 10^{-7}$

Puferska kapaciteta (indeks) mešanice 0,1 M HCl in CH₃COOH

Standardne pufrske raztopine (N.I.S.T)

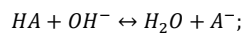
Pufer	KHtartrat	KHfialat	Fosfat	Borat
Parameter	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_6$	$\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$
pH (25 °C)	3,557	4,008	6,865	9,180
β	0,027	0,016	0,029	0,020
$\Delta\text{pH}_{1/2}$	0,049	0,052	0,080	0,010
$\Delta\text{pH}/\Delta T$	-0,0014	+0,0012	-0,0028	-0,0082

Vpliv razredčenja na pH raztopin



Titracija šibkih kislin in baz

- Pri titraciji šibke kisline HA z močno bazo nastaneta voda in konjugirana kislina po reakciji:



- Konstanta titracije (reakcije) je tem večja, čim močnejša je kislina:

$$K_t = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w}$$

Primer: Titracija 10 mL 0,1 M CH₃COOH (K_a = 1,75 × 10⁻⁵) z 0,1 M NaOH

- Začetni pH: CH₃COOH + H₂O ↔ H₃O⁺ + CH₃COO⁻;

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_{CH_3COOH}} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$$

- Dodatek titranta – pufrska zmes HA/A⁻:

$$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrow H_2O + CH_3COO^-$$

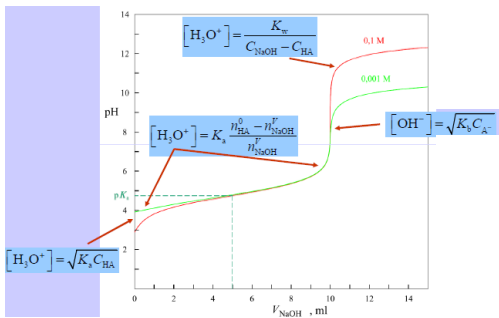
$$K_a = \frac{[H_3O^+](C_{NaOH} + [H_3O^+] - [OH^-])}{(C_{HA} - C_{NaOH} - [H_3O^+] + [OH^-])} \approx \frac{[H_3O^+]C_{NaOH}}{C_{HA} - C_{NaOH}}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{n_{HA}^0 - n_{NaOH}^V}{n_{NaOH}^V}$$

- ET: pK_a (pH ≠ 7,0) določa protolitska reakcija konjugirane baze
A⁻ + H₂O ↔ HA + OH⁻

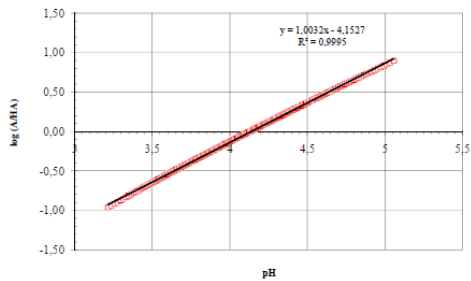
$$K_b = \frac{K_a}{K_w} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{C_{A^-}} \quad [OH^-] = \sqrt{K_b C_{A^-}}$$

Primer: Titracija 10 mL CH₃COOH z NaOH

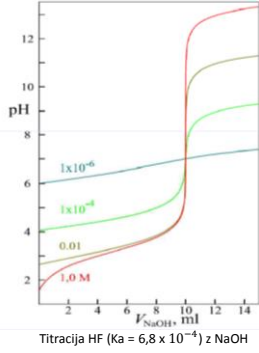


Določitev K_a iz titracijske krivulje

pK_a askorbinske kisline



Vpliv C_{HA} na titracijsko krivuljo



Vpliv K_a na titracijsko krivuljo

Kislina	pK_a
HOCN	3,48
HOCl	7,53
HCN	9,21
HOI	10,64

