Titracije temeljene na oksidacijsko-redukcijskim ravnotežama, usporedba teorijskih krivulja titracija s eksperimentalnim vrijednostima

Krstulović-Relija, Vedrana

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:952130

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-30**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

TITRACIJE TEMELJENE NA OKSIDACIJSKO-REDUKCIJSKIM RAVNOTEŽAMA, USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA TITRACIJE S EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA

ZAVRŠNI RAD

VEDRANA KRSTULOVIĆ-RELIJA

Matični broj: 319

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

KEMIJA

TITRACIJE TEMELJENE NA OKSIDACIJSKO-REDUKCIJSKIM RAVNOTEŽAMA, USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA TITRACIJE S EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA

ZAVRŠNI RAD

VEDRANA KRSTULOVIĆ-RELIJA

Matični broj: 319

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

CHEMISTRY

REDOX TITRATIONS, COMPERISON OF THEORETICAL TITRATION CURVES WITH EXPERIMENTAL VALUES

BACHELOR THESIS

VEDRANA KRSTULOVIĆ-RELIJA

Parent number: 319

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemije, smijer: Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Analitička kemija
Tema rada: Titracije temeljene na oksidacijsko-redukcijskim ravnotežama, usporedba teorijskih krivulja titracije s eksperimentalnim vrijednostima
Mentor: doc. dr. sc. Lea Kukoč- Modun
Pomoć pri izradi: Maja Biočić, mag. ing. chem. ing.

TITRACIJE TEMELJENE NA OKSIDACIJSKO-REDUKCIJSKIM RAVNOTEŽAMA, USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA TITRACIJE S EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA

Vedrana Krstulović-Relija, 319

Sažetak: Cilj ovog rada je usporedba teorijskih titracijskih krivulja sa eksperimentalnim vrijednostima, za titracije temeljene na oksidacijsko-redukcijskim ravnotežama. Teorijske titracijske krivulje biti će izračunane korištenjem znanja iz oksidacijsko-redukcijskih ravnoteža te programa za tablično računanje (Excel). Eksperimentalna završna točka titracije određena korištenjem vizualnih indikatora, biti će uspoređena sa točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski.

Ključne riječi: oksidacijsko-redukcijske ravnoteže, titracijska krivulja

Rad sadrži: 50 stranica, 21 slika, 1 tablica, 6 priloga, 8 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Franko Burčul – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević – član
3. Doc. dr. sc. Lea Kukoč Modun – mentor

Datum obrane: 28. rujna 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduated study in Chemistry, orientation: Chemistry

Scientific area: Natural sciences
Scientific field: Analitical chemistry
Thesis subject: Redox titrations, comperison of theoretical titration curve with experimental values
Mentor: doc. dr. sc. Lea Kukoč- Modun
Technical assistance: Maja Biočić, mag. ing. chem. ing.

REDOX TITRATIONS, COMPERISON OF THEORETICAL TITRATION CURVES WITH EXPERIMENTAL VALUES

Vedrana Krstulović-Relija, 319

Abstract: The mean of this work is to compare of theoretical titration curve for redox titration with experimental values. The titration curves will be calculated using equilibrium calculations and spreadsheet (Excel). The experimental end point, using selected visual indicator, would be compared with equivalence point calculated using equilibrium calculations.

Keywords: redox titration, titration curve,

Thesis contains: 50 pages, 21 figures, 1 tables, 6 supplements, 8 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Franko Burčul, PhD, assistant prof.	chair person
2. Ivana Škugor Rončević, PhD, assistant prof.	member
3. Lea Kukoč Modun, PhD, assistant prof.	supervisor

Defence date: September 28th, 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Lee Kukoč Modun, u razdoblju od svibnja do rujna 2018. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Lei Kukoč Modun i asistentici Maji Biočić, mag. ing. chem. ing. na strpljenju i susretljivosti, te obitelji i prijateljima na pruženoj potpori tijekom pisanja ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti eksperimentalno redoks-titracije
2. Korištenjem znanja o oksidacijsko-redukcijskim ravnotežama te programa za tablično računanje (Excel) izračunati i skicirati teorijske krivulje titracije
3. Usporediti završne točke titracije određene korištenjem vizualnih indikatora, sa točkom ekvivalencije koja je izračunata teorijski
4. Odrediti koncentraciju askorbinske kiseline u realnim uzorcima korištenjem redoks-titracija

SAŽETAK

Cilj ovog rada je usporedba teorijskih titracijskih krivulja sa eksperimentalnim vrijednostima, za titracije temeljene na oksidacijsko-redukcijskim ravnotežama. Teorijske titracijske krivulje biti će izračunane korištenjem znanja iz oksidacijsko-redukcijskih ravnoteža te programa za tablično računanje (Excel). Eksperimentalna završna točka titracije određena korištenjem vizualnih indikatora, biti će uspoređena sa točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski.

Ključne riječi: oksidacijsko-redukcijske ravnoteže, titracijska krivulja

SUMMARY

The mean of this work is to compare of theoretical titration curve for redox titration with experimental values. The titration curves will be calculated using equilibrium calculations and spreadsheet (Excel). The experimental end point, using selected visual indicator, would be compared with equivalence point calculated using equilibrium calculations.

Keywords: redox titration, titration curve

SADRŽAJ

UVOD 1
1 OPĆI DIO 2
1.1 REDOKS-TITRACIJE 2
1.1.1 Redoks-titracije temeljene na jednostavnoj redoks-reakciji 7
1.1.2 Redoks-titracije temeljene na složenoj redoks-reakciji 14
1.1.3 Krivulje redoks-titracija 16
1.2 REDOKS-INDIKATORI 17
1.3 ODREĐIVANJE BAKROVIH(II) IONA 20
1.4 ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ASKORBINSKE KISELINE U REALNIM UZORCIMA KORIŠTENJEM REDOKS-TITRACIJE: PLIVIT C TABLETE (500 mg) 21
2 EKSPERIMENTALNI DIO 23
2.1 POSTUPAK PRIPRAVE I STANDARDIZACIJE OTOPINE NATRIJEVOG TIOSULFATA OTOPINOM KALIJEVOG BROMATA 23
2.2 POSTUPAK ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA 24
2.3 POSTUPAK ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA POTENCIOMETRIJSKI PRAĆENO 26
2.4 POSTUPAK STANDARDIZACIJE OTOPINE NATRIJEVOG TIOSULFATA OTOPINOM KALIJEVOG JODATA 27
2.5 POSTUPAK ODREĐIVANJA ASKORBINSKE KISELINE U REALNOM UZORKU: PLIVIT C TABLETE (500 mg) 29
3 REZULTATI I RASPRAVA 31
3.1 PRORAČUN FAKTORA I KONCENTRACIJE STANDARDIZIRANE OTOPINE NATRIJEVOG TIOSULFATA 31
3.2 TEORIJSKE KRIVULJE TITRACIJE ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA, USPOREDBA ZAVRŠNE TOČKE TITRACIJE ODREĐENE VIZUALNIM INDIKATOROM I TOČKE EKVIVALENCIJE 33
3.3 REZULTATI POTENCIOMETRIJSKOG PRAĆENJA ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA 41
3.4 PRORAČUN KONCENTRACIJE ASKORBINSKE KISELINE U REALNOM UZORKU: PLIVIT C TABLETE (500 mg) 43
4 ZAKLJUČAK 48
5 LITERATURA 49
6 PRILOZI 50

UVOD

Razvoj titracija temeljenim na oksidacijsko-redukcijskim ravnotežama, redoks-titracija, započet je nedugo nakon što su razvijene titracijske metode temeljene na kiselo-baznim ravnotežama. Prva redoks-titracija zasnivala se na oksidacijskom djelovanju klora. Razvio ju je francuski kemičar Claude Berthollet 1787. godine u svrhu kvantitativne analize klorne vode (smjesa Cl_2, HCl i HClO). Bertholletov sunarodnjak, Joseph Gay-Lussac, tridesetak godina nakon toga razvio je sličnu metodu za određivanje klora u sredstvu za izbjeljivanje. Zajedničko svojstvo obiju metoda je iniciranje završne točke titracije promjenom boje. Naime, reducirani oblik indikatora je plave boje, dok je oksidirani oblik bezbojan. Prije točke ekvivalencije reakcijska otopina je bezbojna, zbog oksidacije indiga u prisutnosti klorida. Nakon točke ekvivalencije prisutan je višak titranta, indiga, u reduciranom obliku, što oboji reakcijsku otopinu plavom bojom. Sredinom devetnaestog stoljeća povećao se broj titrimetrijskih metoda temeljenih na redoks-ravnotežama, uvođenjem oksidirajućih titranata MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ i I_2 te reducirajućih titranata Fe^{2+} i $S_2O_3^{2-}$. Nedostatak odgovarajućih indikatora kočio je značajniji razvoj titrimetrijskih metoda temeljenih na redoks-ravnotežama. Samo titranti kod kojih se boja oksidiranog i reduciranog oblika znatno razlikuju mogu služiti i kao indikatori, dok je u suprotnom nužna uporaba zasebnog indikatora. Primjer titranta koji ujedno služi i kao indikator je MnO_4^-, koji je u oksidiranom obliku intenzivno ljubičaste boje, a njegov reducirani oblik Mn^{2+} gotovo bezbojan. Prvi indikator za redoks-titracije bio je difenilamin koji je uveden 1920. godine.

1 OPĆI DIO

1.1 REDOKS-TITRACIJE

Redoks-titracije temelje se na oksidacijsko-redukcijskim ravnotežama. Oksidacijsko-redukcijske ravnoteže ili skraćeno redoks-ravnoteže temelje se na prijenosu elektrona s jednog reaktanta na drugi, s reducensa na oksidans.

Reaktant koji gubi elektron oksidira se te se naziva reducirajućim reagensom, odnosno reducensom. Reaktant koji prima elektron reducira se i naziva se oksidirajućim reagensom, odnosno oksidansom.[1] Dakle, oksidirajući se reagens reducira, dok se reducirajući reagens oksidira.

Oksidacija je proces davanja elektrona, pri čemu analit prelazi u više oksidacijsko stanje:

$$R \rightarrow O + z\ e^- \qquad (1.1.)$$

Redukcija je proces primanja elektrona, pri čemu analit prelazi u niže oksidacijsko stanje:

$$O + z\ e^- \rightarrow R \qquad (1.2.)$$

Nužno je istaknuti da je polureakcija isključivo teorijski pojam, odnosno da ne može postojati samostalno. Oksidacija i redukcija uvijek se zbivaju u paru, a broj elektrona koji sudjeluje u polureakcijama mora biti jednak.

Reakcija polučlanka je reakcija oksidacije ili redukcije koja se događa na jednoj elektrodi elektrokemijskog članka.

Redoks-titracije temelje se upravo na redoks-reakciji između analita i titranta.

$$A_{red} + T_{oks} \rightleftarrows A_{oks} + T_{red} \qquad (1.3.)$$

U reakciji 1.1. analit (A) je u reduciranom stanju i reagira s titrantom (T) koji je u oksidiranom stanju. Titrant djeluje kao oksidacijsko sredstvo te se sam reducira, a analit se oksidira. Za određivanje potencijala redoks-para (polureakcija) koristi se Nernstov

izraz. Nernstova jednadžba upravo povezuje potencijal otopine s koncentracijama reaktanata i produkata koji sudjeluju u redoks-reakciji.

Nernstovom jednadžbom iskazana je sila koja pokreće reakciju i to u dva dijela. Prvi je dio standardni redukcijski potencijal, E^0, koji iskazuje pokretačku silu u standardnim uvjetima, kada su aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika jednaki jedinici. Drugi dio iskazuje ovisnost o koncentracijama svih reagirajućih vrsta iz polureakcije.[1]

Za jednostavnu polureakciju:

$$\mathrm{Oks} + z\ \mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{Red} \qquad (1.4.)$$

piše se izraz za potencijal polureakcije:

$$E = E^0 - \frac{R \times T}{z \times F} \times \ln \frac{a_{\mathrm{red}}}{a_{\mathrm{oks}}} \qquad (1.5.)$$

gdje su:

E^0 – standardni redukcijski potencijal izražen u voltima

R – plinska konstanta čija je vrijednost 8,31434 J $\mathrm{K^{-1}}$ $\mathrm{mol^{-1}}$

T – temperatura izražena u kelvinima (K)

F – Faradayeva konstanta koja iznosi: 9,648670 × 10^4 C $\mathrm{mol^{-1}}$

z – broj elektrona koji sudjeluju u polureakciji

a_{red} – aktivitet reduciranog oblika redoks-para

a_{oks} – aktivitet oksidiranog oblika redoks-para

Za složenu polureakciju:

$$a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} + z\ \mathrm{e}^- \rightleftarrows c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D} \qquad (1.6.)$$

uvrštavanjem ravnotežnih koncentracija umjesto aktiviteta u Nernstov izraz, dobije se sljedeća jednadžba:

$$E = E^0 - \frac{R \times T}{z \times F} \times \ln \frac{[\mathrm{C}]^c \times [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a \times [\mathrm{B}]^b} \qquad (1.7.)$$

Zamjenom prirodnog logaritma dekadskim i uvrštavanjem svih poznatih konstanti pri 25 °C Nernstova jednadžba poprima oblik:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{z} \times \log \frac{[\mathrm{C}]^c \times [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a \times [\mathrm{B}]^b} \qquad (1.8.)$$

Napredovanje redoks-titracije se može pratiti potenciometrijski odnosno primjenom elektrokemijskog članka koji se sastoji od Pt-elektroda – RE (redoks elektroda – referentna elektroda).

Referentna elektroda je jedan polučlanak, indikatorska elektroda je drugi polučlanak. Indikatorska elektroda ne sudjeluje u reakciji s redoks parom koji formira njen potencijal. Platina, zlato i staklasti ugljik su najčešće korišteni materijali za izradu inertnih elektroda.

Redoks-elektroda je izrađena od inertnog materijala koji sam ne sudjeluje u redoks reakciji već služi samo kao izvor i ponor elektrona. Referentna elektroda je elektroda s konstantnim potencijalom koji ne ovisi o sastavu otopine, a najčešće korištene referentne elektrode su zasićena kalomelna elektroda (ZKE) i Ag/AgCl elektroda.[1]

Potencijal referentne ZKE elektrode zasniva se na polureakciji:

$$\mathrm{Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-} \qquad (1.9.)$$

ZKE kao elektrolitnu otopinu sadržava zasićenu otopinu KCl. Poznavajući veličinu termodinamičke konstante produkta topljivosti $\mathrm{Hg_2Cl_2(s)}$ i standardnog potencijala redoks-para $\mathrm{Hg_2^{2+}/Hg(l)}$ moguće je izračunati standardni potencijal kalomelne elektrode na sljedeći način:

$$K_{sp}^0(\mathrm{Hg_2Cl_2}) = 2,4 \times 10^{-18}$$

$$\mathrm{Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2\,Hg(l)} \qquad E^0 = 0,789\ \mathrm{V}$$

$$E = E^0(\mathrm{Hg_2^{2+}/Hg}) - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{1}{a(\mathrm{Hg_2^{2+}})}$$

$$K_{sp}^0(\mathrm{Hg_2Cl_2}) = a(\mathrm{Hg_2^{2+}}) \times a(\mathrm{Cl^-})^2$$

$$a(\mathrm{Hg_2^{2+}}) = \frac{K_{sp}^0(\mathrm{Hg_2Cl_2})}{a(\mathrm{Cl^-})^2}$$

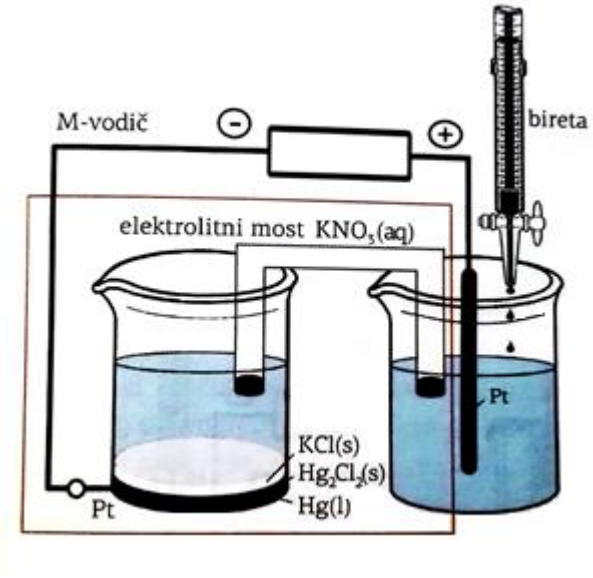
$$E = E^0(Hg_2^{2+}/Hg) - \frac{0{,}0592}{2} \times \log a(Cl^-)^2 + \frac{0{,}0592}{2} \times \log K_{sp}^0(Hg_2Cl_2)$$

$$E = 0{,}789 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log a(Cl^-)^2 - 0{,}521$$

$$E = 0{,}268 - 0{,}0592 \times \log a(Cl^-)^2$$

$$E = 0{,}268 - 0{,}0592 \times \log\left[Cl^-\right]^2$$

Standardni potencijal kalomelne elektrode (E^0) iznosi +0,268 V. Ako je elektroda u kontaktu sa zasićenom otopinom KCl pri 25 °C njen potencijal tada iznosi +0,241 V.



Slika 1.1. Zasićena kalomelna elektroda (izvor slike: Nj. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga,d.d., Zagreb, 2016.; uz dopuštenje autora)[1]

Druga najčešće korištena referentna elektroda je Ag/AgCl koja se zasniva na polureakciji:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad (1.10.)$$

Poznavajući veličine termodinamičke konstante produkta topljivosti AgCl(s) i standardnog potencijala redoks-para $Ag^+/Ag(s)$ moguće je izračunati standardni potencijal Ag/AgCl elektrode.

$$K_{sp}^0(AgCl) = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = 0{,}799\ V$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0 = 0{,}222\ V$$

$$E = E^0(Ag^+/Ag) - 0{,}0592 \times \log\frac{1}{a(Ag^+)}$$

$$K_{sp}^0(AgCl) = a(Ag^+) \times a(Cl^-)$$

$$a(Ag^+) = \frac{K_{sp}^0(AgCl)}{a(Cl^-)}$$

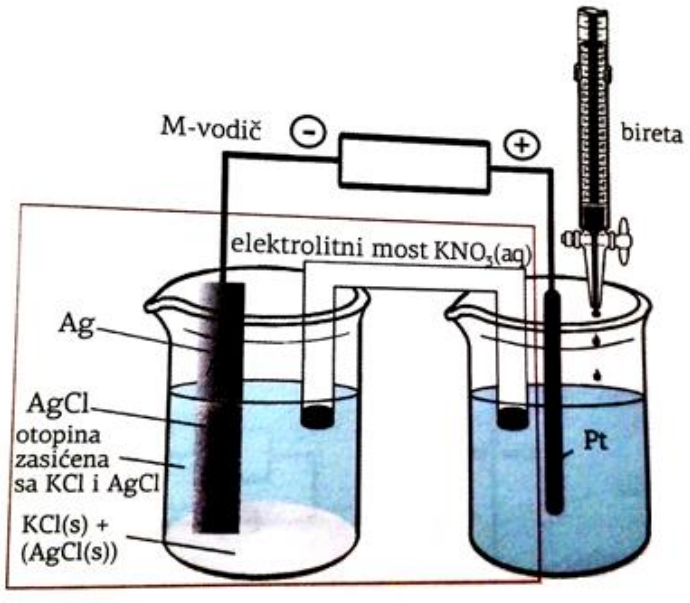
$$E = E^0(Ag^+/Ag) - 0{,}0592 \times \log a(Cl^-) + 0{,}0592 \times \log K_{sp}^0(AgCl)$$

$$E = 0{,}799 - \log a(Cl^-) - 0{,}577$$

$$E = 0{,}222 - 0{,}0592 \times \log a(Cl^-)$$

$$E = 0{,}222 - 0{,}0592 \times \log\left[Cl^-\right]$$

Standardni potencijal Ag/AgCl elektrode (E^0) iznosi +0,222 V. Ako je elektroda u kontaktu s zasićenom otopinom KCl pri 25 °C njen potencijal tada iznosi +0,197 V.



Slika 1.2. Referentna Ag/AgCl elektroda (izvor slike: Nj. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga,d.d., Zagreb, 2016.; uz dopuštenje autora)[1]

1.1.1 Redoks-titracije temeljene na jednostavnoj redoks-reakciji

Jednostavna redoks-reakcija je ona redoks-reakcija koja je dobivena kombinacijom polureakcija u kojima sudjeluje jednak broj elektrona.

$$A_{oks} + a\ e^- \rightleftharpoons A_{red} \qquad E^0_A \tag{1.11.}$$

$$T_{oks} + b\ e^- \rightleftharpoons T_{red} \qquad E^0_T \tag{1.12.}$$

$a = b = z$

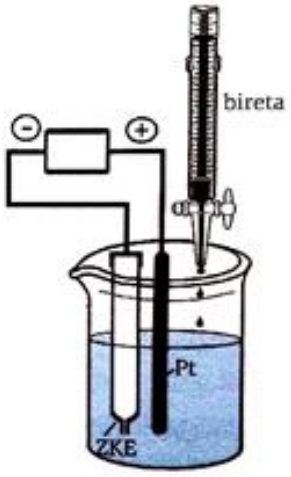
Oduzme li se polureakcija analita od polureakcije titranta dobiva se jednostavna redoks-reakcija između analita i titranta.

$$A_{red} + T_{oks} \rightleftharpoons A_{oks} + T_{red} \tag{1.13.}$$

Primjer redoks-titracije temeljene na jednostavnoj redoks-reakciji je titracija 50,00 mL otopine željezovih(II) iona, {$c(Fe^{2+})$ = 0,0500 mol L^{-1}} s standardnom otopinom cerijevih(IV) iona {$c(Ce^{4+})$ = 0,1000 mol L^{-1}} u otopini perklorne kiseline {$c(HClO_4)$= 1,0 mol L^{-1}}.

Titracija se temelji na sljedećoj reakciji:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+} \tag{1.14.}$$



Slika 1.3. Mjerni sklop za potenciometrijsko praćenje napredovanja redoks-titracije uz upotrebu komercijalne izvedbe ZKE (izvor slike: Nj. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga,d.d., Zagreb, 2016.; uz dopuštenje autora)[1]

Potencijal indikatorske elektrode, odnosno potencijal članka, formira smjesa iona: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+} koja nastaje redoks-reakcijom. Potencijal referentne elektrode, koja se dogovorno u analitičkoj praksi označava kao anoda, je konstantan tj. ne ovisi o sastavu otopine. Formalni potencijal referentne elektrode u otopini perklorne kiseline

{ $c(HClO_4)$= 1,0 mol L^{-1}}, $E^{0'}$, određen je referentnom polureakcijom članka:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Hg(l) + 2\,Cl^- \qquad E^{0'} = 0{,}241\ V$$

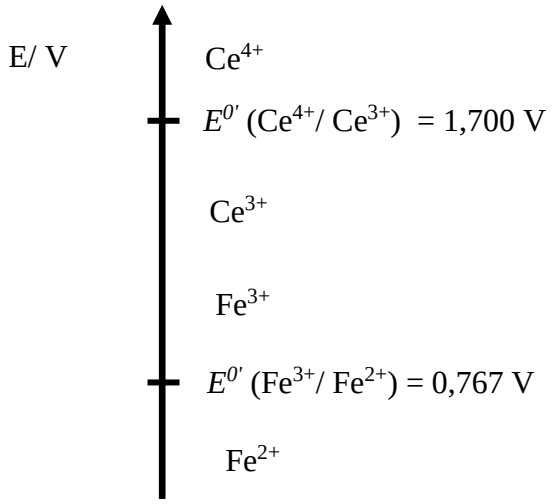
Dakle, kao referentna elektroda u ovom primjeru koristi se zasićena kalomelna elektroda.

Indikatorska elektroda, katoda, je u ovom primjeru platinska žica, a dvije indikatorske polureakcije (poznatih formalnih potencijala u perklornoj kiselini {$c(HClO_4)$= 1,0 mol L^{-1}} formiraju potencijal članka.

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^{0'} = 0{,}767\ V \qquad (1.15.)$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0'} = 1{,}700\ V \qquad (1.16.)$$

Područje dominantnosti pojedinih iona u smjesi ovisno o njihovim formalnim potencijalima moguće je prikazati linijskim dijagramom.



Konstanta redoks-reakcije predstavlja njenu potpunost, a poznavanje formalnih potencijala redoks-parova koji sudjeluju u određenoj redoks-reakciji omogućava njeno izračunavanje.

$$\log K_{redoks}(\text{ostvarena}) = \frac{z \times (E_T^0 - E_A^0)}{0{,}0592} \qquad (1.17.)$$

$$\log K_{\text{redoks}}(\text{ostvarena}) = \frac{1\times (1{,}700\text{-}0{,}767)}{0{,}0592} = 15{,}76$$

$$K_{\text{redoks}}(\text{ostvarena}) = 5{,}76 \times 10^{15}$$

Ostvarena konstanta redoks-reakcije upućuje na visok stupanj potpunosti reakcije, mnogo veći od 99,9 % što je pokazatelj zadovoljavajuće kvantitativnost reakcije.

Potrebna konstanta redoks-reakcije, K_{redoks} (potrebna), ovisi o stehiometrijskom odnosu reaktanata te osigurava potpunost od 99,9 %.

Na početku: c c

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Na kraju: $0{,}001c$ $0{,}001c$ $0{,}999c$ $0{,}999c$

$$K_{\text{redoks}}(\text{potrebna}) = \frac{\left[Fe^{3+}\right]\times\left[Ce^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]\times\left[Ce^{4+}\right]} = \frac{0{,}999c\times 0{,}999c}{0{,}001c\times 0{,}001c} \cong 1 \times 10^{6}$$

Za računanje potencijala članka rabe se jednadžbe:

$$E = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}, \qquad (1.18.)$$

$$E = E_{+} - E_{-}, \qquad (1.19.)$$

odnosno

$$E = E_{\text{IE}} - E_{\text{RE}}, \qquad (1.20.)$$

gdje IE označava indikatorsku elektrodu, a RE referentnu elektrodu.

IE (E_{+}): $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftarrows Fe^{2+}$ ili $Ce^{4+} + e^{-} \rightleftarrows Ce^{3+}$ (1.21.)

RE (E_{-}): $Hg_2Cl_2(s) + 2e^{-} \rightleftarrows 2\,Hg(l) + 2\,Cl^{-}$ (1.22.)

Potencijal indikatorske elektrode određen je redoks-parom analita ili/ i titranta, a reakcija članka dobije se ako se polureakcija na anodi (E_{-}) oduzme od polureakcije na katodi (E_{+}).

$$2\,Fe^{3+} + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^{-} \rightleftarrows 2\,Fe^{2+} + Hg_2Cl_2(s) \qquad (1.23.)$$

ili $2\,Ce^{4+} + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,Ce^{3+} + Hg_2Cl_2(s)$ (1.24.)

Elektrokemijski članci u suštini mjere razliku potencijala između katode i anode, mjeru sklonosti reakcije da od neravnotežnog stanje prijeđe u ravnotežno. Navedene reakcije članka se zapravo ne odigravaju zbog velikog ulaznog otpora mjernog instrumenta. Formirani galvanski članak stoga samo pokazuje nastojanje elektrona da protječu kroz instrument, od anode (ZKE) prema katodi (Pt-žici).[1]

Potencijal članka ovisi o koncentraciji iona Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ce^{3+} i Ce^{4+}, ali sam ne mijenja njihovu koncentraciju odnosno ta promjena je zanemariva.

Prije točke ekvivalencije svaki obrok titranta prevodi odgovarajuću množinu analita u oksidirani oblik, što se može zaključiti iz ostvarene konstante promatrane redoks-reakcije.

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Primjenom općenitih jednadžbi moguće je izračunati volumen titranta u točki ekvivalencije.

$$V_A \times c_A \times a = V_{T.E.} \times c_T \times b \quad (1.25.)$$

S obzirom na to da se radi o jednostavnoj redoks-reakciji u kojoj je broj izmijenjenih elektrona jednak odnosno $z = a = b$, to nam omogućava izračun volumena titranta u točki ekvivalencije:

$$\underbrace{V_A \times c_A}_{n(Fe^{2+})} = \underbrace{V_{T.E.} \times c_T}_{n(Ce^{4+})} \quad (1.26.)$$

$$V_{T.E.} = \frac{V_A \times c_A}{c_T} \quad (1.27.)$$

Potencijal elektrokemijskog članka nije moguće izračunati prije prvog dodatka titranta. Prije dodatka prvog obroka titranta (u ovom slučaju Ce^{4+}) u reakcijskoj otopini teorijski postoji samo Fe^{2+}, dok u realnoj otopini uvijek postoji i Fe^{3+} koji nastaje oksidacijom Fe^{2+} kisikom iz zraka zbog čega će mjerni instrument bilježiti stabilan potencijal elektrokemijskog članka. Zbog činjenice da nije moguće izračunati ravnotežnu koncentraciju oksidiranog oblika u reakcijskoj otopini, nije moguće izračunati teorijski potencijal elektrokemijskog članka.

Računanjem potencijala članka prije točke ekvivalencije moguće je izračunati koncentracije željeza u obama oksidacijskim stanjima, stoga je prikladnije koristiti se sljedećom reakcijom članka:

$$2\,Fe^{3+} + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^- \rightleftarrows 2\,Fe^{2+} + Hg_2Cl_2(s)$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^{0'}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - 0{,}0592 \times \log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right\} - E^0_{\text{ZKE}} \qquad (1.28.)$$

Odnos koncentracija analita (A) u reduciranom i oksidiranom obliku može se za svaku točku titracije prije točke ekvivalencije iskazati poznavajući dodani volumen titranta (T), V, i prethodno izračunatim volumenom titranta u toči ekvivalencije, $V_{\text{T.E.}}$:

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{oks}}]} = \frac{n(A_{\text{red}})/(V_A + V)}{n(A_{\text{oks}})/(V_A + V)} = \frac{n(A_{\text{red}})}{n(A_{\text{oks}})}$$

$$\frac{n(A_{\text{red}})}{n(A_{\text{oks}})} = \frac{(V_{\text{T.E.}} \times c_T) - (V \times c_T)}{V \times c_T} = \frac{(V_{\text{T.E.}} - V) \times c_T}{V \times c_T} = \frac{(V_{\text{T.E.}} - V)}{V}$$

Izraz:

$$\frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{oks}}]} = \frac{(V_{\text{T.E.}} - V)}{V} \qquad (1.29.)$$

se uvrsti u jednadžbu za izračun potencijala članka

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^{0'}(Fe^{3+}/\,Fe^{2+}) - 0{,}0592 \times \log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right\} - E^0_{\text{ZKE}}$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^{0'}(Fe^{3+}/\,Fe^{2+}) - 0{,}0592 \times \log\frac{(V_{\text{T.E.}} - V)}{V} \right\} - E^0_{\text{ZKE}}$$

Dakle, opća jednadžba za izračunavanje potencijala članka prije točke ekvivalencije kod redoks-titracija temeljenima na jednostavnoj redoks-reakciji glasi:

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^0_A - \frac{0{,}0592}{z} \times \log\frac{(V_{\text{T.E.}} - V)}{V} \right\} - E_{\text{RE}} \qquad (1.30.)$$

Za računanje potencijala članka u točki ekvivalencije obje reakcije članka su jednako pogodne odnosno nepogodne, jer u točki ekvivalencije nije moguće primjenom

kemijskog računa izračunati koncentraciju analita u reduciranom obliku (Fe^{2+}) i koncentraciju titranta u oksidiranom obliku (Ce^{4+}). Te koncentracije ovisno o potpunosti redoks-reakcije teže nuli. Budući da vrste koje sudjeluju u redoks-reakciji formiraju potencijal katode (IE) dok je potencijal anode (RE) neovisan o sastavu otopine u razmatranje se uzima upravo potencijal katode u točki ekvivalencije.

$$E_{\mathrm{IE}} = E^{0'}\,(\mathrm{Fe}^{3+}/\,\mathrm{Fe}^{2+}) - \,0{,}0592\,\times\,\log\frac{\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]}{\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right]} \qquad (1.31.)$$

$$E_{\mathrm{IE}} = E^{0'}\,(\mathrm{Ce}^{4+}/\,\mathrm{Ce}^{3+}) \,-\, 0{,}0592\,\times\log\frac{\left[\mathrm{Ce}^{3+}\right]}{\left[\mathrm{Ce}^{4+}\right]} \qquad (1.32.)$$

Kada se gore navedeni potencijali indikatorske elektrode zbroje dobivamo:

$$2\times E_{\mathrm{IE}} = E^{0'}\,(\mathrm{Fe}^{3+}/\,\mathrm{Fe}^{2+}) + E^{0'}\,(\mathrm{Ce}^{4+}/\,\mathrm{Ce}^{3+}) \,-\, 0{,}0592\times\,\log\frac{\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]}{\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right]} - \,0{,}0592\times\,\log\frac{\left[\mathrm{Ce}^{3+}\right]}{\left[\mathrm{Ce}^{4+}\right]}$$

$$2\times E_{\mathrm{IE}} = E^{0'}\,(\mathrm{Fe}^{3+}/\,\mathrm{Fe}^{2+}) + E^{0'}\,(\mathrm{Ce}^{4+}/\,\mathrm{Ce}^{3+}) \,-\, 0{,}0592\times\,\log\frac{\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]\times\left[\mathrm{Ce}^{3+}\right]}{\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right]\times\left[\mathrm{Ce}^{4+}\right]}$$

Konačno, koncentracije analita u oksidiranom obliku i titranta u reduciranom obliku u točki ekvivalencije su jednake: [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}], kao i koncentracije analita u reduciranom obliku i titranta u oksidiranom obliku, ali je njihovo računanje nešto složenije.

Možemo zaključiti da je potencijal indikatorske elektrode, katode, u točki ekvivalencije jednak aritmetičkoj sredini standardnih, formalnih potencijala analita i titranta.

$$E_{\mathrm{IE}} = \frac{E^{0}_{\mathrm{A}} - E^{0}_{\mathrm{T}}}{2} \qquad (1.33.)$$

Dakle, potencijal članka u točki ekvivalencije je: $E_{\text{članka}} = E_{\mathrm{IE}} - E_{\mathrm{RE}}$

Pri računanju potencijala članka nakon točke ekvivalencije prikladno je koristiti reakciju:

$$2\,\mathrm{Ce}^{4+} + 2\,\mathrm{Hg(l)} + 2\,\mathrm{Cl}^{-} \rightleftarrows 2\,\mathrm{Ce}^{3+} + \mathrm{Hg_2Cl_2(s)}$$

Nakon točke ekvivalencije moguće je izračunati koncentraciju cerija u objema oksidacijskim stanjima.

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^{0'}(\text{Ce}^{4+}/\,\text{Ce}^{3+}) \;-\; 0{,}0592 \times \;\log \frac{\left[\text{Ce}^{3+}\right]}{\left[\text{Ce}^{4+}\right]} \right\} \;- E^{0}_{\text{ZKE}} \tag{1.34.}$$

Koncentracija titranta u reduciranom i oksidiranom obliku mogu se iskazati uz pomoć dodanog volumena titranta i volumena točke ekvivalencije.

$$\frac{\left[\text{Ce}^{3+}\right]}{\left[\text{Ce}^{4+}\right]} = \frac{\left[\text{T}_{\text{red}}\right]}{\left[\text{T}_{\text{oks}}\right]} = \frac{n(\text{T}_{\text{red}})/(V_{\text{A}}+V)}{n(\text{T}_{\text{oks}})/(V_{\text{A}}+V)} = \frac{n(\text{T}_{\text{red}})}{n(\text{T}_{\text{oks}})}$$

$$\frac{n(\text{T}_{\text{red}})}{n(\text{T}_{\text{oks}})} = \frac{V_{\text{T.E.}} \times\, c_{\text{T}}}{(V \times\, c_{\text{T}}) - (V_{\text{T.E.}} \times\, c_{\text{T}})} = \frac{V_{\text{T.E.}} \times\, c_{\text{T}}}{(V - V_{\text{T.E.}}) \times\, c_{\text{T}}} = \frac{V_{\text{T.E.}}}{(V - V_{\text{T.E.}})}$$

Izraz:

$$\frac{\left[\text{T}_{\text{red}}\right]}{\left[\text{T}_{\text{oks}}\right]} = \frac{V_{\text{T.E.}}}{(V - V_{\text{T.E.}})} \tag{1.35.}$$

se uvrsti u jednadžbu za izračun potencijala članka

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^{0'}\;(\text{Ce}^{4+}/\,\text{Ce}^{3+}) \;-\; 0{,}0592 \;\times \log \frac{\left[\text{Ce}^{3+}\right]}{\left[\text{Ce}^{4+}\right]} \right\} - E^{0}_{\text{ZKE}}$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^{0'}\;(\text{Ce}^{4+}/\,\text{Ce}^{3+}) \;-\; 0{,}0592 \;\times \log \frac{V_{\text{T.E.}}}{(V - V_{\text{T.E.}})} \right\} - E^{0}_{\text{ZKE}}$$

Dakle, opća jednadžba za izračunavanje potencijala članka nakon točke ekvivalencije kod redoks-titracija temeljenima na jednostavnoj redoks-reakciji glasi:

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^{0}_{\text{T}} - \frac{0{,}0592}{z} \times \log \frac{V_{\text{T.E.}}}{(V - V_{\text{T.E.}})} \right\} - E_{\text{RE}} \tag{1.36.}$$

1.1.2 Redoks-titracije temeljene na složenoj redoks-reakciji

Složena redoks reakcija dobivena je kombinacijom polureakcija u kojima sudjeluje različit broje elektrona.

$$A_{oks} + a\ e^- \rightleftharpoons A_{red} \qquad E_A^0 \tag{1.37.}$$

$$T_{oks} + b\ e^- \rightleftharpoons T_{red} \qquad E_T^0 \tag{1.38.}$$

$a \neq b$

Izjednačavanjem broja elektrona u objema polureakcijama dobije se:

$$b\ A_{oks} + a \times b\ e^- \rightleftharpoons b\ A_{red} \tag{1.39.}$$

$$a\ T_{oks} + a \times b\ e^- \rightleftharpoons a\ T_{red} \tag{1.40.}$$

Oduzimanjem polureakcije analita od polureakcije titranta dobije se složena redoks-reakcija između analita i titranta.

$$b\ A_{red} + a\ T_{oks} \rightleftharpoons b\ A_{oks} + a\ T_{red} \tag{1.41.}$$

Računanje potencijala članka prije točke ekvivalencije temelji se na primjeni sljedećih jednadžbi:

$$E_{katode} = E_A^0 - \frac{0{,}0592}{a} \times \log \frac{[A_{red}]}{[A_{oks}]} \tag{1.42.}$$

$$E_{članka} = \left\{ E_A^0 - \frac{0{,}0592}{a} \times \log \frac{[A_{red}]}{[A_{oks}]} \right\} - E_{RE} \tag{1.43.}$$

$$V_A \times c_A \times a = V_T \times c_T \times b \tag{1.44.}$$

$$\underbrace{V_A \times c_A}_{n\,(A_{oks})} = V_T \times c_T \times \frac{b}{a} \tag{1.45.}$$

$$V_A \times c_A \times a = V_{T.E.} \times c_T \times b$$

$$V_{T.E.} = \frac{V_A \times c_A}{c_T} \times \frac{a}{b} \tag{1.46.}$$

Odnos množina odnosno koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika analita može se izračunati na dva načina:

1. $$\frac{n(\mathrm{A_{red}})}{n(\mathrm{A_{oks}})} = \frac{(V_\mathrm{A} \times c_\mathrm{A}) - (V \times c_\mathrm{T} \times \frac{b}{a})}{(V \times c_\mathrm{T} \times \frac{b}{a})} \qquad (1.47.)$$

2. $$\frac{n(\mathrm{A_{red}})}{n(\mathrm{A_{oks}})} = \frac{(V_\mathrm{T.E.} \times c_\mathrm{T} \times \frac{b}{a}) - (V \times c_\mathrm{T} \times \frac{\mathrm{b}}{\mathrm{a}})}{(V \times c_\mathrm{T} \times \frac{b}{a})} = \frac{(V_\mathrm{T.E.} - V) \times c_\mathrm{T} \times \frac{b}{a}}{V \times c_\mathrm{T} \times \frac{b}{a}} = \frac{(V_\mathrm{T.E.} - V)}{V} \qquad (1.48.)$$

Konačno, jednadžba za računanje potencijala članka prije točke ekvivalencije glasi:

$$E_\text{članka} = \left\{ E^0_\mathrm{A} - \frac{0{,}0592}{a} \times \log \frac{(V_\mathrm{T.E.} - V)}{V} \right\} - E_\mathrm{RE} \qquad (1.49.)$$

V – dodani volumen titranta

$V_\mathrm{T.E.}$ – volumeni titranta u točki ekvivalencije

Vidljivo je da su jednadžbe za izračun potencijala članka prije točke ekvivalencije za jednostavnu i složenu redoks-reakciju jednake.

Za računanje potencijala članka u točki ekvivalencije kod složenih redoks-reakcija rabi se sljedeća jednadžba:

$$E_\text{članka} = \underbrace{\left\{ \frac{a \times E^0_\mathrm{A} + b \times E^0_\mathrm{T}}{a + b} \right\}}_{E_\mathrm{K}} - E_\mathrm{RE} \qquad (1.50.)$$

Pri računanju potencijala članka nakon točke ekvivalencije prikladne su polureakcije titranta:

$$\mathrm{T_{oks}} + b\ \mathrm{e^-} \rightleftarrows \mathrm{T_{red}}$$

$$a\ \mathrm{T_{oks}} + a \times b\ \mathrm{e^-} \rightleftarrows a\ \mathrm{T_{red}}$$

Potencijal katode izražava se sljedećom jednadžbom:

$$E_{\text{katode}} = E_{\text{T}}^{0} - \frac{0{,}0592}{b} \times \log \frac{[\text{T}_{\text{red}}]}{[\text{T}_{\text{oks}}]} \tag{1.51.}$$

Također, poznavanjem volumena titranta u točki ekvivalencije moguće je dovesti u vezu odnos množina oksidiranog i reduciranog oblika titranta te volumena istog.

$$\frac{[\text{T}_{\text{red}}]}{[\text{T}_{\text{oks}}]} = \frac{n(\text{T}_{\text{red}})/(V_{\text{A}}+V)}{n(\text{T}_{\text{oks}})/(V_{\text{A}}+V)} = \frac{n(\text{T}_{\text{red}})}{n(\text{T}_{\text{oks}})} = \frac{V_{\text{T.E.}} \times c_{\text{T}}}{(V \times c_{\text{T}}) - (V_{\text{T.E.}} \times c_{\text{T}})}$$

$$\frac{[\text{T}_{\text{red}}]}{[\text{T}_{\text{oks}}]} = \frac{V_{\text{T.E.}} \times c_{\text{T}}}{(V - V_{\text{T.E.}}) \times c_{\text{T}}} = \frac{V_{\text{T.E.}}}{(V - V_{\text{T.E.}})} \tag{1.52.}$$

Konačno, moguće je izvesti izraz za potencijal katode te potencijal članka nakon točke ekvivalencije.

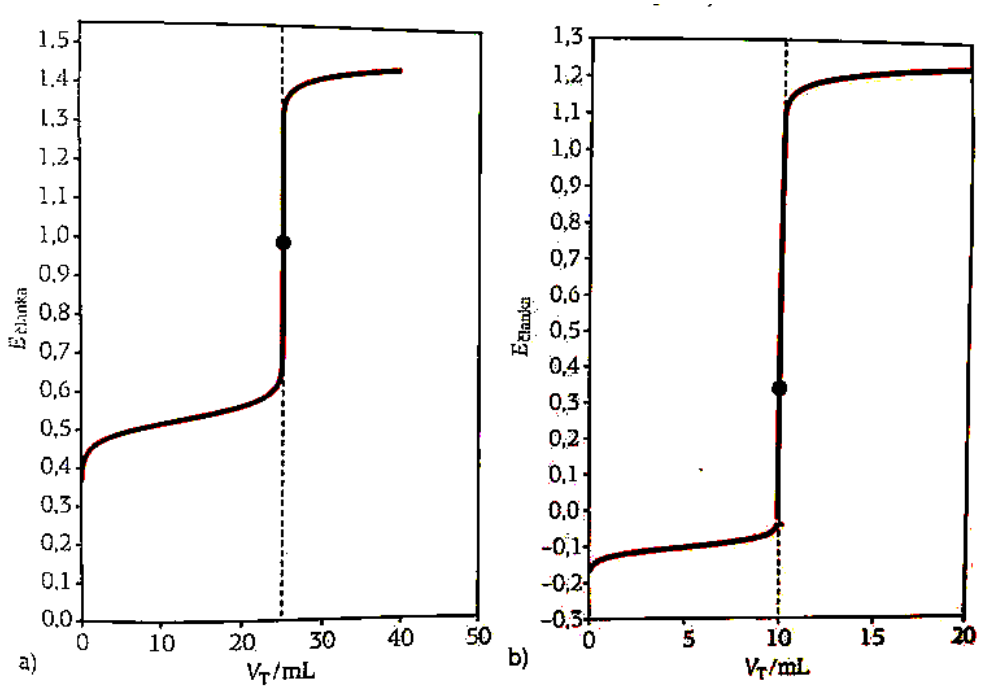
$$E_{\text{katode}} = E_{\text{T}}^{0} - \frac{0{,}0592}{b} \times \log \frac{V_{\text{T.E.}}}{(V - V_{\text{T.E.}})} \tag{1.53.}$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E_{\text{T}}^{0} - \frac{0{,}0592}{b} \times \log \frac{V_{\text{T.E.}}}{(V - V_{\text{T.E.}})} \right\} - E_{\text{RE}}$$

1.1.3 Krivulje redoks-titracija

Kod prikaza krivulja redoks-titracija na apcisi se nalazi kao i kod svih drugih titracijskih krivulja volumen dodanog titranta, a na ordinati potencijal elektrokemijskog članka.[1]

Sve titracijske krivulje imaju isti izgled usprkos tomu što je kod kiselo-baznih titracija i kompleksometrijskih titracija na ordinati logaritamska p-funkcija. Razlog tomu je logaritamska ovisnost potencijala redoks-elektrode o odnosu koncentracija reduciranog i oksidiranog oblika analita ili titranta.[1] Titracijska krivulja pokazuje promjenu koncentracije H^+ iona (kao pH) ili koncentracije M^{n+} (kao pM) o volumenu dodanog titranta kod kiselo-baznih i kompleksometrijskih titracija, odnosno potencijal elektrokemijskog članka (umjesto koncentracije jedne vrste) o volumenu dodanog titranta kod redoks-titracija.[2]



Slika 1.4. Teorijske krivulje redoks titracija koje se zasnivaju na a) jednostavnoj redoks-reakciji (stehiometrijski odnos 1:1) i b) složenoj redoks-reakciji (stehiometrijski odnos 1:2) (izvor slike: Nj. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga,d.d., Zagreb, 2016.; uz dopuštenje autora)[1]

Usporedbom teorijskih krivulja redoks-titracija koje se zasnivaju na jednostavnoj redoks-reakciji i na složenoj redoks-reakciji može se zaključiti da su krivulje redoks-titracija koje se zasnivaju na jednostavnoj redoks-reakciji simetrične dok su krivulje redoks-titracija koje se zasnivaju na složenoj redoks-reakciji asimetrične. Vidljiva je razlika u položaju točke ekvivalencije na okomitom dijelu krivulje, što ovisi o stehiometriji reakcije.[1]

1.2 REDOKS-INDIKATORI

Određivanje završne točke titracije kod redoks-titracija, kao i kod ostalih vrsta titracija, moguće je primjenom vizualnih indikatora. Osim primjenom vizualnih indikatora završnu točku redoks-titracija moguće je odrediti temeljem zabilježenih volumena titranta i pripadajućih potencijala elektrokemijskog članka koji se sastoji od Pt-elektrode i referentne elektrode.

U svrhu uočavanja završne točke redoks-titracije upotrebljavaju se tri vrste redoks-indikatora. To su titrant u funkciji indikatora, specifični indikatori i opći redoks-indikatori.

Titrant je u funkciji indikatora kada je jedan njegov oblik, oksidirani ili reducirani, izrazito obojen te se stoga može rabiti za određivanje završne točke titracije. Primjer takvog titranta je permanganat, MnO_4^-, koji je ružičaste boje, dok je njegov reducirani oblik u kiseloj sredini, Mn^{2+}, bezbojan. Upravo prva kap titranta nakon točke ekvivalencije boji otopinu ružičasto.

Specifični indikatori s oksidiranim ili reduciranim oblikom titranta ili analita grade obojene spojeve. Škrob spada u skupinu specifičnih redoks-indikatora. Polisaharid amiloza (koji sudjeluje u izgradnji škroba zajedno s amilopektinom) s jodom (I_3^-) stvara produkt intenzivno modre boje.[1,3] Zbog biorazgradivosti škroba potrebno je koristiti njegovu svježu otopinu. Izvor pogreške kod redoks titracije može biti redukcijsko djelovanje glukoze koja se stvara hidrolizom škroba. Pri titraciji s škrobom kao indikatorom modro obojenje nastaje u točki ekvivalencije ako je I_3^- titrant, a nestaje ako je I_3^- analit. Tiocijanat ili rodanid, SCN^-, također spada u skupinu specifičnih redoks indikatora. Željezov(III) kation, Fe^{3+}, s tiocijanidom stvara crveno obojeni kompleks, $Fe(SCN)^{2+}$. Ukoliko je Fe^{3+} analit kod redoks-titracije, crvena boja će u točki ekvivalencije nestati.

Opći redoks-indikatori su najvažnija skupina redoks-indikatora. To su tvari čiji su oksidirani i reducirani oblik različito obojeni. Redoks-titraciju u kojoj sudjeluje opći redoks-indikator valja promatrati kao titraciju smjese u kojoj je prisutna mala količina indikatora, koja za promjenu svog oksidacijskog stanja troši zanemariv volumen titranta. Dodatkom titranta tijekom titracije mijenja se sastav otopine, a time i potencijal elektrokemijskog članka, odnosno indikatorske redoks-elektrode (katode).

Redoks-par indikatora može se prikazati polureakcijom:

$$In_{oks} + z\, e^- \rightleftarrows In \qquad (1.54.)$$

Pojednostavljeno oksidirani i reducirani oblik indikatora prikazuju se bez naboja. Budući da dolazi do promjene oksidacijskog stanja, jedan od dvaju oblika, oksidirani ili reducirani, ne može biti neutralan.

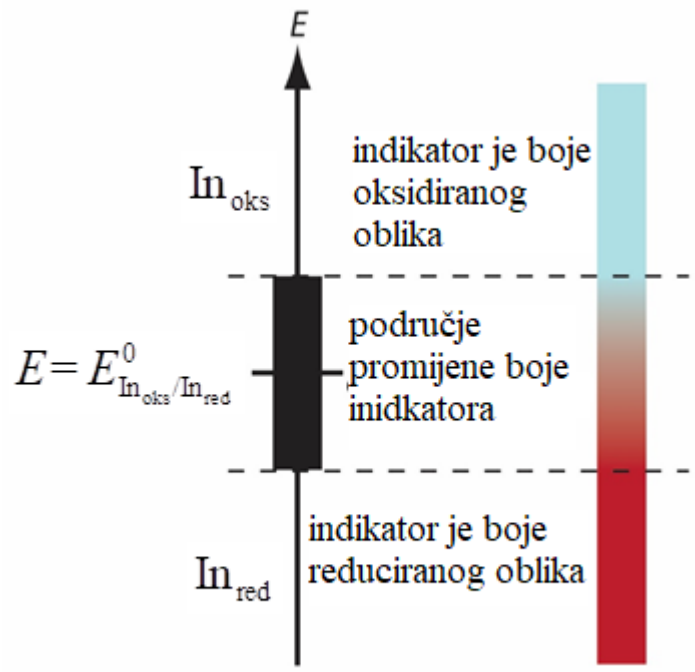
$$E = E^0\ (\mathrm{In_{oks}}/\ \mathrm{In_{red}}) - \frac{0{,}0592}{z} \times \log \frac{[\mathrm{In_{red}}]}{[\mathrm{In_{oks}}]} \qquad (1.55.)$$

Područje potencijala u kojem je ostvarena promjena boje indikatora iskazuje se jednadžbom:

$$E = E^0_{\mathrm{In}} \pm \frac{0{,}0592}{z} \qquad (1.56.)$$

Ljudsko oko zamjećuje promjenu boje reduciranog oblika u oksidirani oblik kada se omjer koncentracija $[\mathrm{In_{red}}]/[\mathrm{In_{oks}}]$ promijeni od 10 na 0,1.

Dakle, opći indikatori postižu zamjetnu promjenu boje kada dodatak titranta uzrokuje promjenu potencijala od $E^0_{\mathrm{In}} - 0{,}0592/z$ do $E^0_{\mathrm{In}} + 0{,}0592/z$ što je ukupno $0{,}118/z$. Na područje promjene boje indikatora utječe broje elektrona (z) koji sudjeluje u polureakciji indikatora. Što je broj elektrona koji sudjeluje u polureakciji indikatora veći, uže je područje potencijala kroz koje indikator mijenja boju. Tako na primjer kod indikatora s jednim prijelazom elektrona ($z = 1$) područje potencijala u kojem indikator mijenja boju iznosi 0,118 V.



Slika 1.5. Odnos potencijala i boje inidkatora[2]

Kod polureakcija indikatora u kojima sudjeluju hidronijevi ioni, pH-vrijednost reakcijske otopine utječe na formalni potencijal redoks-indikatora, a time i na područje potencijala kroz koje indikator mijenja boju. Kako bi se indikator mogao uspješno iskoristiti za određivanje završne točke titracije, područje potencijala unutar kojeg opći redoks-indikator mijenja boju mora se nalaziti u području infleksije titracijske krivulje. Reakcija redoks-indikatora mora biti brza i reverzibilna jer u protivnom promjena boje neće biti oštra te će uočavanje završne točke titracije biti onemogućeno.[1]

1.3 ODREĐIVANJE BAKROVIH(II) IONA

Određivanje bakrovih(II) iona temelji se na oksidaciji jodidnih iona bakrovim(II) ionima pri čemu se izlučuje ekvivalentna količina joda. Nastali jod se titrira standardnom otopinom tiosulfata. Molekule joda (I_2) su slabo topljive u vodi ($1{,}3\times10^{-3}$ mol L^{-1} pri 20 °C), a topljivost joda se znatno povećava ako je u otopini prisutan jodid (I^-).[1] Navedeno se može prikazati sljedećom reakcijom formiranja kompleksa i pripadajućom konstantom formiranja.

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K_f = 7\times10^2 \tag{1.57.}$$

Dakle, u otopini u kojoj je prisutan molekularni jod (I_2) i jodid (I^-) nastaje topljivi kompleks, trijodidni anion, I_3^-.

$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^- \tag{1.58.}$$

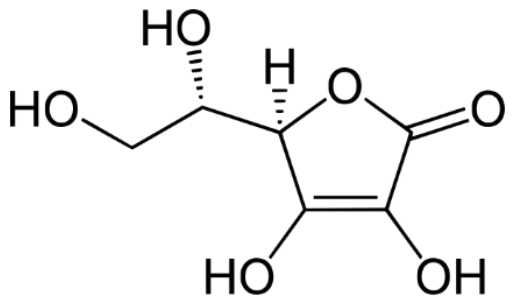
$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3I^- + S_4O_6^{2-} \tag{1.59.}$$

Natrijev tiosulfat ($Na_2S_2O_3$) kao standardna otopina reducensa, koji se inače primjenjuju u neizravnim metodama određivanja oksidirajućih analita, veoma je pogodan za titraciju nastalog joda (I_3^-). Natrijev tiosulfat je sekundarni standard. Njegovim vaganjem i otapanjem nije moguće pripraviti otopinu točne koncentracije već približne, stoga ga je potrebno standardizirati odgovarajućom otopinom primarnog standarda kako bi se odredila točna koncentracija. Pri standardizaciji otopine tiosulfata mogu se koristiti

primarni standardi kao što su kalijev jodat, kalijev bromat, kalijev dikormat i elektrolitički bakar.

1.4 ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ASKORBINSKE KISELINE U REALNIM UZORCIMA KORIŠTENJEM REDOKS-TITRACIJE: PLIVIT C TABLETE (500 mg)

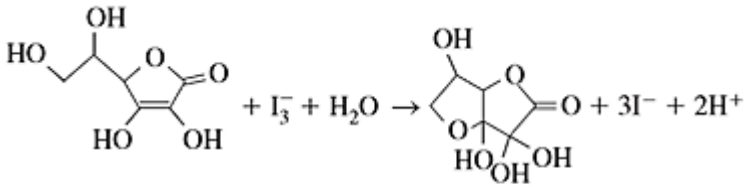
Askorbinska kiselina ili vitamin C, molekulske formule $C_6H_8O_6$, antiskorbutski je vitamin. Prema svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima bijela je kristalična tvar, kisela okusa, lako topljiva u vodi te je blago redukcijsko sredstvo. Osjetljiva je na lužine i kisik te je nestabilna u vodenim otopinama, lako oksidira. Askorbinskom kiselinom obiluju svježe voće i povrće, a posebice limun, naranča, paprika, ružin šipak, crni ribiz, lisnato povrće, kupus, krumpir, paprika i dr. U mlijeku i životinjskim tkivima se nalazi malo vitamina C. Preporučene dnevne količine (RDA) za odraslu zdravu osobu iznose 75-90 mg dok se u terapiji koriste i znatno veće doze. Sintetski se dobiva od glukoze. Koristi se u medicini i ima važnu ulogu u metabolizmu. Njezin nedostatak u hrani uzrokuje bolest skorbut. Askorbinsku kiselinu prvi je izolirao A. Szent-Györgyi iz paprike 1928. godine.[4,5]



Slika 1.6. Struktura askorbinske kiseline[5]

Određivanje vitamina C se temelji na njegovim blagim redukcijskim svojstvima zbog čega on brzo reagira s trijodidnim anionom, jodom. Višak jodida se generira jodatom, što omogućava askorbinskoj kiselini da reagira. Suvišak joda se titrira otopinom tiosulfata.[3]

$$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 3H_2 \qquad (1.60.)$$



Askorbinska kiselina (vitamin C) Dehidroaskorbinska kiselina

(1.61.)

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (1.62.)$$

2 EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 POSTUPAK PRIPRAVE I STANDARDIZACIJE OTOPINE NATRIJEVOG TIOSULFATA OTOPINOM KALIJEVOG BROMATA

Potreban pribor:

- odmjerna tikvica od 1,0 L
- analitička vaga
- trbušaste pipeta od 5 mL i 20 mL
- Erlenmeyerova tikvica od 300 mL
- bireta od 50 mL

Kemikalije:

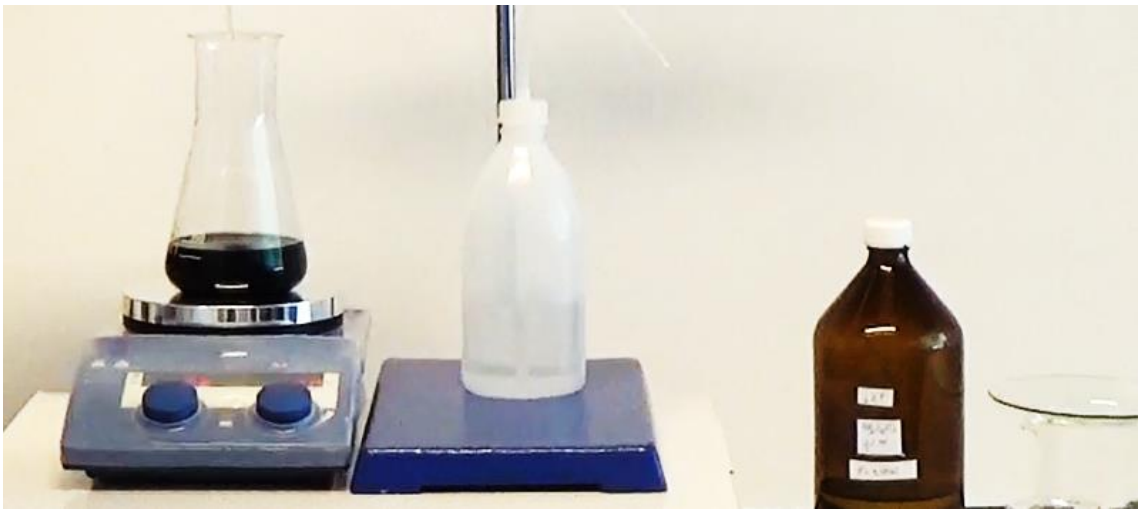
- natrijev tiosulfat pentahidrat ($Na_2S_2O_3 \times 5\ H_2O$)
- natrijev karbonat bezvodni (Na_2CO_3)
- kalijev bromat ($KBrO_3$)
- klorovodična kiselina (c(HCl)= 4 mol L^{-1})
- škrob

Postupak priprave i standardizacije:

Za pripravu 1000 mL otopine natrijevog tiosulfata ($c(Na_2S_2O_3)$=0,1 mol L^{-1}) odvaže se otprilike 25 g $Na_2S_2O_3 \times 5\ H_2O$, otopi u prokuhanoj i ohlađenoj destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1,0 L i doda 0,1 g bezvodnog natrijevog karbonata, te se tikvica nadopuni destiliranom vodom do oznake. Ovako pripravljena otopina približne koncentracije ostavi se nekoliko dana kako bi se stabilizirala te se nakon toga pristupa standardizaciji iste.

Za standardizaciju otopine natrijevog tiosulfata koristi se otopina kalijevog bromat. Kristali kalijevog bromata se suše pri temperaturi od 120 °C do 150 °C. Nakon sušenja odvaže se točno 2,7836 g kalijevog bromata i otopi u odmjernoj tikvici od 1,0 L destiliranom vodom. Zatim se pipetom uzme alikvot od 20,0 mL otopine kalijevog

bromata, prenese u Erlenmeyerovu tikvicu razrijedi s oko 150 mL destilirane vode, doda 2,00 g kalijevog jodida, 5 mL klorovodične kiseline i 2 mL svježe otopine škroba. Zatim se tako pripravljena otopina titrira otopinom natrijevog tiosulfata dok se ne izgubi modro obojenje. Titracija se radi u triplikatu.



Slika 2.1. Standardizacija tiosulfata - prije završne točke titracije

2.2 POSTUPAK ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA

Potreban pribor:

- bireta od 50 mL
- trbušasta pipeta od 5 mL i 20 mL
- Erlenmeyerova tikvica od 300 mL
- odmjerna tikvica od 100 mL

Kemikalije:

- natrijev tiosulfat ($c(Na_2S_2O_3) = 0{,}0977\ mol\ L^{-1}$)
- kalijev jodid (KI)
- octena kiselina (CH_3CH_2COOH)
- uzorak bakrovih(II) iona
- škrob

Postupak određivanja:

Otopina bakrovih(II) iona razrijedi se do oznake u odmjernoj tikvici od 100 mL destiliranom vodom, pažljivo promiješa te se prenese alikvot od 20,0 mL trbušastom pipetom u Erlenmayerovu tikvicu. U otopinu uzorka se doda 1,5 g kalijevog jodida, 5,0 mL koncentrirane octene kiseline te se razrijedi destiliranom vodom do 100 mL. Sadržaj tikvice se mućka 5 minuta. Izlučeni jod se titrira otopinom natrijevog tiosulfata do slabo žute boje otopine, a potom se doda 2 mL otopine škroba te se nastavi titracija dok se modra boja ne izgubi, a suspenzija u tikvici ne poprimi žućkasto bijelu boju. Vrše se tri titracije, a u račun se uvrštava srednja vrijednost.



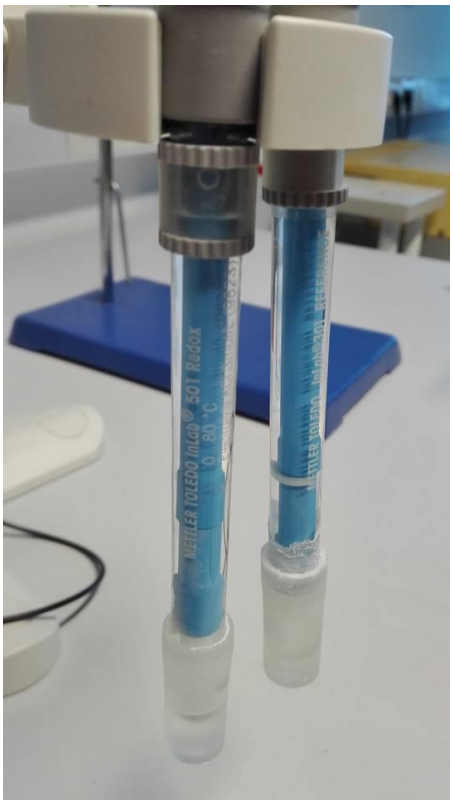
Slika 2.2. Određivanje bakrovih(II) iona - korištene kemikalije



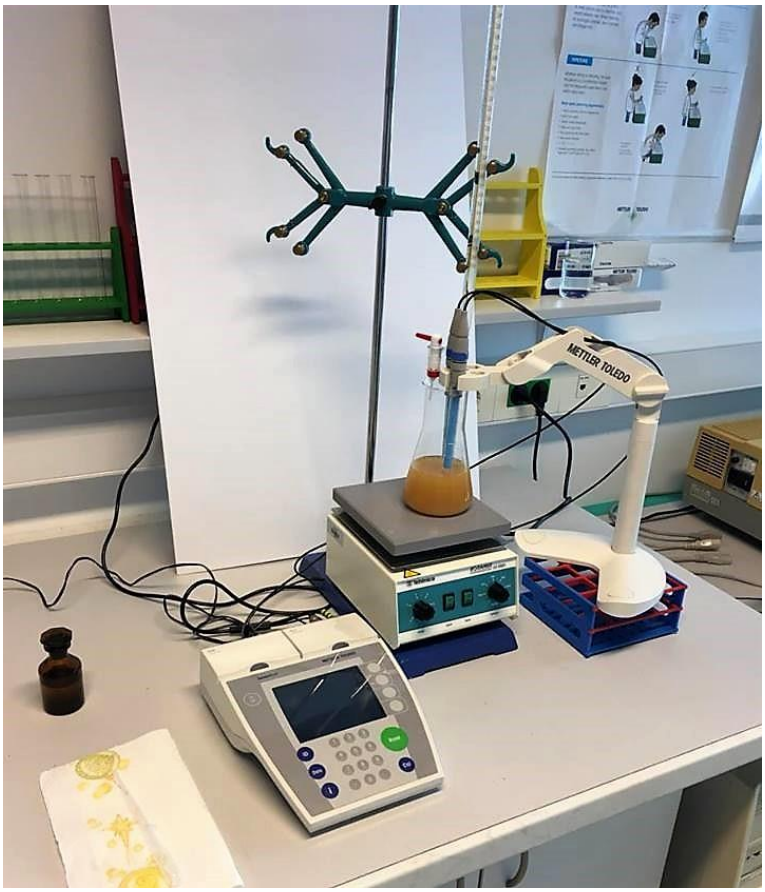
Slika 2.3. Određivanje bakrovih(II) iona - prije završne točke titracije

2.3 POSTUPAK ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA POTENCIOMETRIJSKI PRAĆENO

Postupak određivanja bakrovih(II) iona potenciometrijski praćeno vrši se kao i prethodna redoks-titracija uz vizualni indikator, ali uz istovremeno praćenje reakcije potenciometrijski pomoću milivoltmetra, referentne elektrode (Ag/AgCl elektrode) i redoks elektrode. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda marke Mettler Toledo InLab®301 Reference temperaturnog raspona od 0 °C do 100 °C. Referentni elektrolit ove referentne elektrode je kalijev klorid $\left\{c(\mathrm{KCl}) = 3\ \mathrm{mol\ L^{-1}}\right\}$. Kao redoks elektroda korištena je Mettler Toledo InLab®501 Redox elektroda temperaturnog raspona od 0 °C do 100 °C. Referentni elektrolit ove redoks elektrode je također kalijev klorid $\left\{c(\mathrm{KCl}) = 3\ \mathrm{mol\ L^{-1}}\right\}$.



Slika 2.4. Redoks elektroda i referentna Ag/AgCl elektroda



Slika 2.5. Prikaz aparature za potenciometrijsko praćenje redoks-titracije, određivanja bakrovih(II) iona

2.4 POSTUPAK STANDARDIZACIJE OTOPINE NATRIJEVOG TIOSULFATA OTOPINOM KALIJEVOG JODATA

Potreban pribor:

- bireta od 50 mL
- trbušaste pipete od 10 mL i 50 mL
- Erlenmeyerova tikvica od 300 mL
- odmjerna tikvica od 500 mL

Kemikalije:

- kalijev jodat (KIO_3)
- natrijev tiosulfat ($c(Na_2S_2O_3) = 0{,}0977 \text{ mol L}^{-1}$)

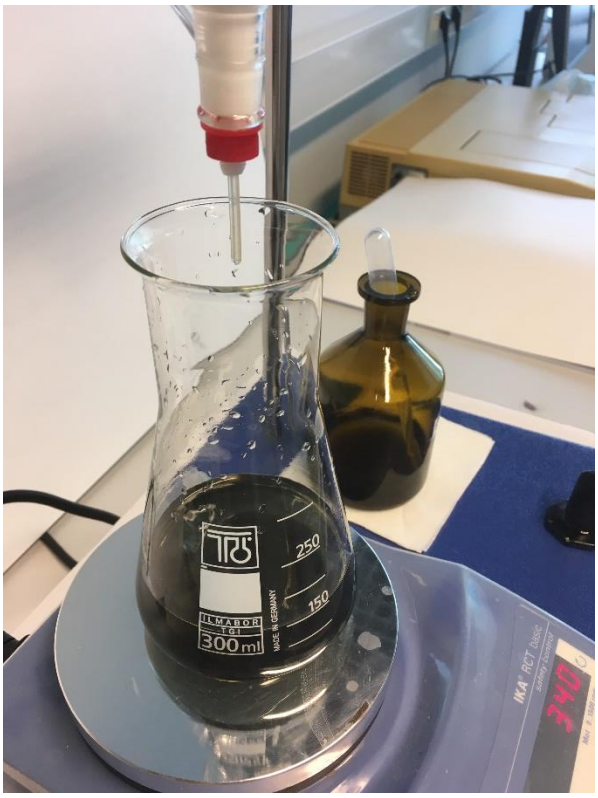
- kalijev jodid (KI)
- sumporna kiselina ($c(H_2SO_4)$= 0,5 mol L^{-1})

Postupak standardizacije:

Pripravi se otopina kalijevog jodata približne koncentracije 0,01 mol L^{-1} otapanjem približno 1 g krutog kalijevog jodata destiliranom vodom u odmjernoj tikvici od 500 mL. Otpipetira se alikvot od 50,0 mL tako pripravljene otopine kalijevog jodata u Erlenmeyerovu tikvicu, doda se 2 g kalijevog jodida i 10 mL sumporne kiseline koncentracije 0,5 mol L^{-1}. Tako pripravljena otopina se odmah titrira otopinom natrijevog tiosulfata dok ne poprimi svjetliju boju. Tada se doda 2 mL škroba te se titracija nastavi do obezbojenja. Postupak se ponovi tri puta.



Slika 2.6. Standardizacija tiosulfata jodatom - kemikalije



Slika 2.7. Standardizacija tiosulfata jodatom - prije završne točke titracije

2.5 POSTUPAK ODREĐIVANJA ASKORBINSKE KISELINE U REALNOM UZORKU: PLIVIT C TABLETE (500 mg)

Potreban pribor:

- analitička vaga
- posudice za vaganje
- tarionik
- bireta od 50 mL
- trbušasta pipeta od 60 mL
- Erlenmeyerova tikvica od 300 mL

Kemikalije:

- Plivit C tablete (500 mg)
- sumporna kiselina ($c(H_2SO_4)$= 0,3 mol L^{-1})
- kalijev jodid (KI)

- kalijev jodat (standard; $c(KIO_3) \approx 0{,}01$ mol L^{-1})
- natrijev tiosulfat ($c(Na_2S_2O_3) = 0{,}0977$ mol L^{-1})
- škrob

Postupak određivanja:

Dvije tablete Plivita C se izvažu na analitičkoj vagi. Odredi se masa svake tablete, te srednja masa. Tablete se usitne u tarioniku te se u posudici za vaganje izvaže točno polovica srednje mase dviju tableta. Tako odvagana količina usitnjene tablete otopi se u sumpornoj kiselini ($c(H_2SO_4) = 0{,}3$ mol L^{-1}), doda se 2 g kalijevog jodida, 60 mL standardne otopine kalijevog jodata i 2 mL otopine škroba. Otopina se titrira otopinom natrijevog tiosulfata. Postupak se ponovi tri puta.



Slika 2.8. Određivanje askorbinske kiseline - prije završne točke titracije

3 REZULTATI I RASPRAVA

3.1 PRORAČUN FAKTORA I KONCENTRACIJE STANDARDIZIRANE OTOPINE NATRIJEVOG TIOSULFATA

Svi sekundarni standardi trebaju na boci u kojoj se čuvaju imati naveden faktor (F) koji se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$F = \frac{c_{\text{stvarna}}}{c_{\text{nazivna}}} \tag{3.1.}$$

c_{stvarna} – koncentracija otopine koja se dobije računski standardizacijom otopine

c_{nazivna} – koncentracija otopine koja se dobije prilikom priprave otopine

Koncentracija otopine natrijevog tiosulfata koja se dobije prilikom priprave otopine (c_{nazivna}) iznosi 0,1 mol L^{-1}.

Potrebno je izračunati faktor kako bi se uz pomoć njega došlo do stvarne koncentracije (c_{stvarna}).

Standardizacija se temelji na sljedećim reakcijama:

$$BrO_3^- + 9\,I^- + 6\,H^+ \rightleftarrows Br^- + 3\,I_3^- + 3H_2O \tag{3.2.}$$

$$I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

Bromat oksidira jodid u jod te se suvišak joda titrira otopinom natrijevog tiosulfata.

Iz navedenih ravnoteža vidljivi su stehiometrijski odnosi:

$$n(BrO_3^-) : n(I_3^-) = 1:3 \tag{3.3.}$$

$$n(BrO_3^-) = \frac{1}{3} \times n(I_3^-)$$

$$n(S_2O_3^{2-}) : n(I_3^-) = 2:1 \tag{3.4.}$$

$$n(I_3^-) = \frac{1}{2} \times n(S_2O_3^{2-})$$

$$n(BrO_3^-) = \frac{1}{3} \times \frac{1}{2} \times n(S_2O_3^{2-}) \qquad (3.5.)$$

$$n(BrO_3^-) = \frac{1}{6} \times n(S_2O_3^{2-})$$

Budući da je množina tvari jednaka umnošku njene koncentracije i volumena slijedi:

$$c(KBrO_3) \times V(KBrO_3) = \frac{1}{6} \times c(Na_2S_2O_3) \times V(Na_2S_2O_3) \times F(Na_2S_2O_3)$$

$$F(Na_2S_2O_3) = 6 \times \frac{V(KBrO_3) \times c(KBrO_3)}{V(Na_2S_2O_3) \times c_{nazivna}(Na_2S_2O_3)} \qquad (3.6.)$$

Iz provedenog eksperimenta dostupni su sljedeći podaci:

$$c(KBrO_3) = \frac{n(KBrO_3)}{M(KBrO_3) \times V} = \frac{2{,}7839\ \text{g}}{166{,}999\ \text{g mol}^{-1} \times 1{,}0\ \text{L}} = 0{,}0167\ \text{mol L}^{-1}$$

$$V(KBrO_3) = 20\ \text{mL}$$

$$c_{nazivna}(Na_2S_2O_3) = 0{,}1\ \text{mol L}^{-1}$$

$$V_{srednji}(Na_2S_2O_3) = 20{,}1\ \text{mL}$$

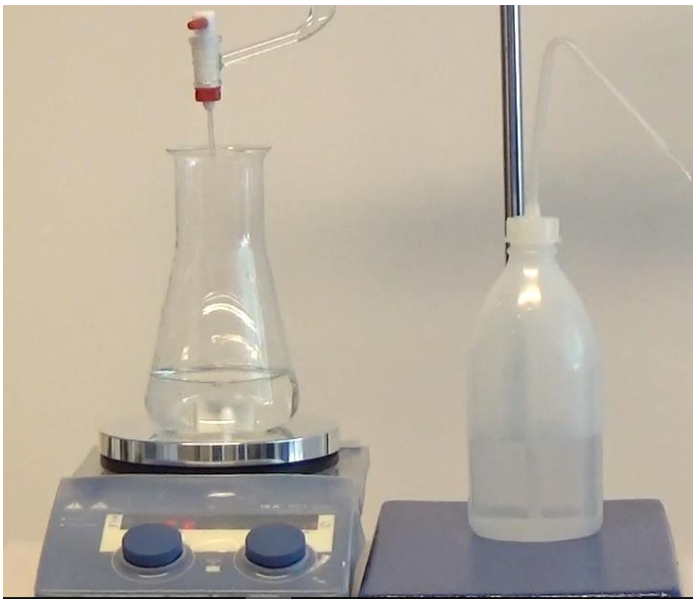
Podaci se uvrste u jednadžbu za izračunavanje faktora:

$$F(Na_2S_2O_3) = 6 \times \frac{V(KBrO_3) \times c(KBrO_3)}{V(Na_2S_2O_3) \times c_{nazivna}(Na_2S_2O_3)} = 6 \times \frac{20\ \text{mL} \times 0{,}0167\ \text{mol L}^{-1}}{20{,}1\ \text{mL} \times 0{,}1\ \text{mol L}^{-1}} = 0{,}997$$

Nadalje, iz izračunatog faktora moguće je izračunavanje stvarne koncentracije otopine natrijevog tiosulfata:

$$c_{stvarna}(Na_2S_2O_3) = F(Na_2S_2O_3) \times c_{nazivna}(Na_2S_2O_3) \qquad (3.7.)$$

$$c_{stvarna}(Na_2S_2O_3) = 0{,}997 \times 0{,}1\ \text{mol L}^{-1} = 0{,}0977\ \text{mol L}^{-1}$$



Slika 3.1. Standardizacija tiosulfata bromatom - u završnoj točki titracije

3.2 TEORIJSKE KRIVULJE TITRACIJE ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA, USPOREDBA ZAVRŠNE TOČKE TITRACIJE ODREĐENE VIZUALNIM INDIKATOROM I TOČKE EKVIVALENCIJE

Određivanje bakrovih(II) iona temelji se na sljedećim reakcijama:

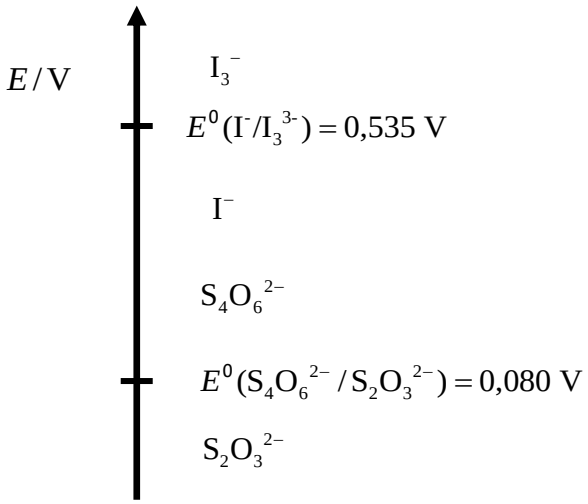
$$2\,Cu^{2+} + 5\,I^- \rightleftharpoons 2\,CuI(s) + I_3^-$$

$$I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

Koncentracija izlučenog trijodida ekvivalentna je koncentraciji bakrovih(II) iona. Promatra se titracija 20 mL otopine bakrovih(II) iona $\left\{c(Cu^{2+})=0{,}0446\ \text{mol}\ L^{-1}\right\}$ uz izlučivanje suviška trijodida koji se titrira otopinom natrijevog tiosulfata $\left\{c_{\text{stvarna}}(Na_2S_2O_3)=0{,}0977\ \text{mol}\ L^{-1}\right\}$ koristeći u teoretskom razmatranju Pt-elektrodu kao indikatorsku elektrodu i Ag/ AgCl elektrodu kao referentnu elektrodu za praćenje titracije i određivanje završne točke titracije. Pripadajuće polureakcije i standardni potencijali istih dati su izrazima:

$$I_3^{3-} + 2\,e^- \rightleftarrows 3I^- \qquad E^0 = 0{,}535\ \text{V} \qquad (3.8.)$$

$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-} \qquad E^0 = 0{,}080\ \text{V} \qquad (3.9.)$$



Uravnotežena redoks-reakcija glasi:

$$I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$y\,A_{red} + x\,T_{oks} \rightleftarrows y\,A_{oks} + x\,T_{red} \qquad (3.10.)$$

$y = 1 \qquad x = 2$

Promotri li se prijelaz elektrona u polureakcijama vidljivo je da je $a = b = z = 2$, odnosno da prijelaz elektrona ne prati stehiometriju reakcije, zbog složenih polureakcija. Stoga su uvedeni x i y koji označavaju stehiometrijske faktore u uravnoteženoj redoks-reakciji.

Potencijal članka moguće je izraziti na dva načina:

1. Prije točke ekvivalencije

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E_A^0 - \frac{0{,}0592}{a} \times \log \frac{[A_{red}]}{[A_{oks}]} \right\} - E_{RE}$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E_A^0(I^- / I_3^-) - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]} \right\} - E_{Ag/AgCl}^0$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ 0{,}535 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{\left[\mathrm{I^-}\right]^3}{\left[\mathrm{I_3^-}\right]} \right\} - 0{,}197$$

$$E_{\text{članka}} = 0{,}338 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{\left[\mathrm{I^-}\right]^3}{\left[\mathrm{I_3^-}\right]}$$

2. Nakon točke ekvivalencije

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E_{\mathrm{T}}^0 - \frac{0{,}0592}{b} \times \log \frac{\left[\mathrm{T_{red}}\right]}{\left[\mathrm{T_{oks}}\right]} \right\} - E_{\mathrm{RE}}$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ E^0(\mathrm{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}) - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{\left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}\right]^2}{\left[\mathrm{S_4O_6^{2-}}\right]} \right\} - E_{\mathrm{Ag/AgCl}}^0$$

$$E_{\text{članka}} = \left\{ 0{,}080 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{\left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}\right]^2}{\left[\mathrm{S_4O_6^{2-}}\right]} \right\} - 0{,}197$$

$$E_{\text{članka}} = -0{,}117 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{\left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}\right]^2}{\left[\mathrm{S_4O_6^{2-}}\right]}$$

Kako bi se procijenilo zadovoljava li razmatrana redoks-reakcija 99,9 % potpunost potrebno je izračunati potrebnu konstantu redoks-reakcije te je usporediti s ostvarenom konstantom.

$$\mathrm{I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 3\,I^- + S_4O_6^{2-}}$$

$y = 1 \quad x = 2$

$$K = \frac{\left[\mathrm{I^-}\right]^3 \times \left[\mathrm{S_4O_6^{2-}}\right]}{\left[\mathrm{I_3^-}\right] \times \left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}\right]^2} \qquad (3.11.)$$

$$\log K_{\text{redoks}}(\text{ostvarena}) = \frac{z \times (E_{\mathrm{A}}^0 - E_{\mathrm{T}}^0)}{0{,}0592}$$

$$\log K_{\text{redoks}}(\text{ostvarena}) = \frac{2 \times (0{,}535 - 0{,}080)}{0{,}0592} = 15{,}3716$$

$$K_{\text{redoks}}(\text{ostvarena}) = 2{,}3442\times10^{15}$$

Početak: c $1/2c$

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

Na kraju: $0{,}001c$ $1/2\times0{,}001c$ $1/3\times0{,}999c$ $0{,}999c$

$$K_{\text{redoks}}(\text{potrebna}) = \frac{\left[I^-\right]^3\times\left[S_4O_6^{2-}\right]}{\left[I_3^-\right]\times\left[S_2O_3^{2-}\right]^2}$$

$$K_{\text{redoks}}(\text{potrebna}) = \frac{\left(1/3\times0{,}999c\right)^3\times\left(0{,}999c\right)}{(0{,}001c)\times(1/2\times0{,}001c)^2}$$

$$K_{\text{redoks}}(\text{potrebna}) = \frac{\left(0{,}333\right)^3\times\left(0{,}999c\right)}{(0{,}001c)\times(0{,}0005)^2} = \frac{0{,}0369\times c}{2{,}5\times10^{-10}} = \frac{0{,}0369\times0{,}0446}{2{,}5\times10^{-10}} = 6{,}58\times10^6$$

Ostvarena konstanta redoks-reakcije je veća od potrebne konstante iz čega se da zaključiti da je zadovoljena 99,9 % potpunost reakcije.

Teorijski volumen točke ekvivalencije izračunava se na sljedeći način:

$$V_{\text{T.E.}} = \frac{V_A\times c_A}{c_T}\times\ \frac{a}{b} = \frac{20\text{ mL}\times0{,}0446\text{ mmol mL}^{-1}}{0{,}0977\text{ mmol mL}^{-1}}\times\frac{2}{2} = 9{,}13\text{ mL}$$

Nakon što je izračunat volumen u točki ekvivalencije može se pristupiti teorijskom izračunu potencijala članka prije, u točki ekvivalencije te nakon točke ekvivalencije.

Za primjer izračuna potencijala prije točke ekvivalencije uzet je volumen titranta od 5 mL.

$$E_{\text{članka}} = 0{,}338 - \frac{0{,}0592}{2}\times\ \log\frac{\left[I^-\right]^3}{\left[I_3^-\right]} \qquad (3.12.)$$

$$n(I^-) : n(S_2O_3^{2-}) = 3:2 \qquad (3.13.)$$

$$n(I^-) = \frac{3}{2}\times\ n(S_2O_3^{2-})$$

$$n(\mathrm{I_3^-}) : n(\mathrm{S_2O_3^{2-}}) = 1:2 \tag{3.14.}$$

$$n(\mathrm{I_3^-}) = \frac{1}{2} \times\ n(\mathrm{S_2O_3^{2-}})$$

$$\frac{\left[\mathrm{I^-}\right]^3}{\left[\mathrm{I_3^-}\right]} = \frac{n(\mathrm{A_{red}})}{n(\mathrm{A_{oks}})} = \frac{\frac{3}{2}(V \times c_\mathrm{T})^3}{\frac{1}{2}(V_\mathrm{T.E.} - V) \times c_\mathrm{T}} = \frac{\frac{27}{4} V^3 \times {c_\mathrm{T}}^2}{V_\mathrm{T.E.} - V} \tag{3.15.}$$

$$E_\mathrm{članka} = 0{,}338 - \frac{0{,}0592}{2} \times\ \log \frac{\frac{27}{4} V^3 \times {c_\mathrm{T}}^2}{V_\mathrm{T.E.} - V} \tag{3.16.}$$

$$E_\mathrm{članka} = 0{,}338 - \frac{0{,}0592}{2} \times\ \log \frac{\frac{27}{4} 5^3 \times 0{,}0977^2}{9{,}13 - 5} = 0{,}329 \text{ V}$$

Potencijal članka u točki ekvivalencije računa se na sljedeći način:

$$E_\mathrm{članka} = \left\{ \frac{a \times E_\mathrm{A}^0 + b \times E_T^0}{a + b} \right\} - E_\mathrm{RE} \tag{3.17.}$$

$$E_\mathrm{članka} = \left\{ \frac{2 \times 0{,}535 + 2 \times 0{,}080}{2+2} \right\} - 0{,}197 = \left\{ \frac{2 \times (0{,}535 + 0{,}080)}{4} \right\} - 0{,}197 = 0{,}111 \text{ V}$$

Na koncu, za primjer izračuna potencijala članka poslije točke ekvivalencije, uzet je volumen titranta od 10,08 mL.

$$E_\mathrm{članka} = -0{,}117 - 0{,}0592 \times\ \log \frac{\left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}\right]^2}{\left[\mathrm{S_4O_6^{2-}}\right]} \tag{3.18.}$$

$$n(\mathrm{S_2O_3^{2-}}) : n(\mathrm{S_4O_6^{2-}}) = 2:1 \tag{3.19.}$$

$$n(\mathrm{S_4O_6^{2-}}) = \frac{1}{2} \times n(\mathrm{S_2O_3^{2-}})$$

$$\frac{\left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}\right]^2}{\left[\mathrm{S_4O_6^{2-}}\right]} = \frac{n(\mathrm{T_{red}})}{n(\mathrm{T_{oks}})} = \frac{(V - V_\mathrm{T.E.})^2 \times {c_\mathrm{T}}^2}{\frac{1}{2} \times V_\mathrm{T.E.} \times c_\mathrm{T}} = \frac{(V - V_\mathrm{T.E.})^2 \times c_\mathrm{T}}{\frac{1}{2} \times V_\mathrm{T.E.}} \tag{3.20.}$$

$$E_{\text{članka}} = -0{,}117 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{2 \times (V - V_{\text{T.E.}})^2 \times c_{\text{T}}}{V_{\text{T.E.}}} \qquad (3.21.)$$

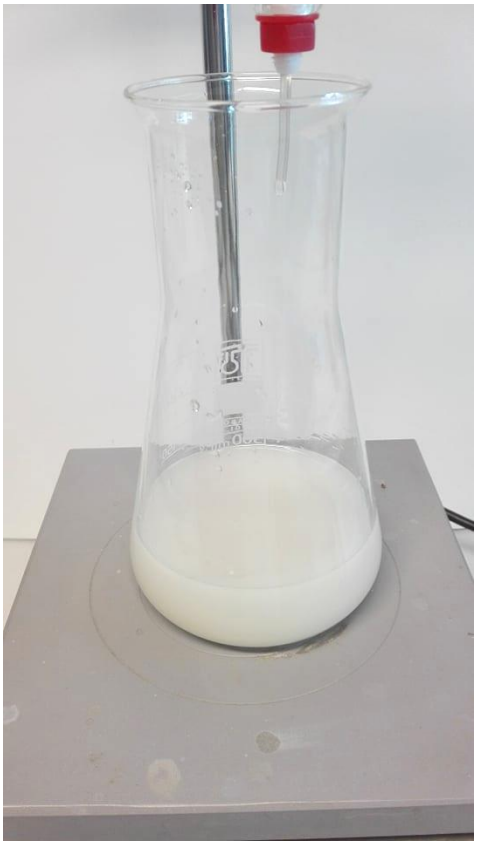
$$E_{\text{članka}} = -0{,}117 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{2 \times (10{,}08 - 9{,}13)^2 \times 0{,}0977}{9{,}13} = -0{,}0663 \text{ V}$$

Korištenjem vizualnog indikatora, škroba, određeni su sljedeći volumeni završne točke titracije:

$V_1 = 9{,}10$ mL
$V_1 = 9{,}15$ mL
$V_1 = 9{,}10$ mL

$$V_{\text{srednji}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \frac{(9{,}10+9{,}10+9{,}15)\text{ mL}}{3} = 9{,}12 \text{ mL}$$

Titracijom je potvrđeno da teorijski volumen titranta u točki ekvivalencije uz malu pogrešku odgovara volumenu titranta u završnoj točki titracije utvrđenoj primjenom vizualnog indikatora.



Slika 3.2. Određivanje bakrovih(II) iona - u završnoj točki titracije

Poznavajući volumen točke ekvivalencije i volumen titranta u završnoj točki titracije moguće je odrediti relativnu pogrešku volumetrijskog određivanja:

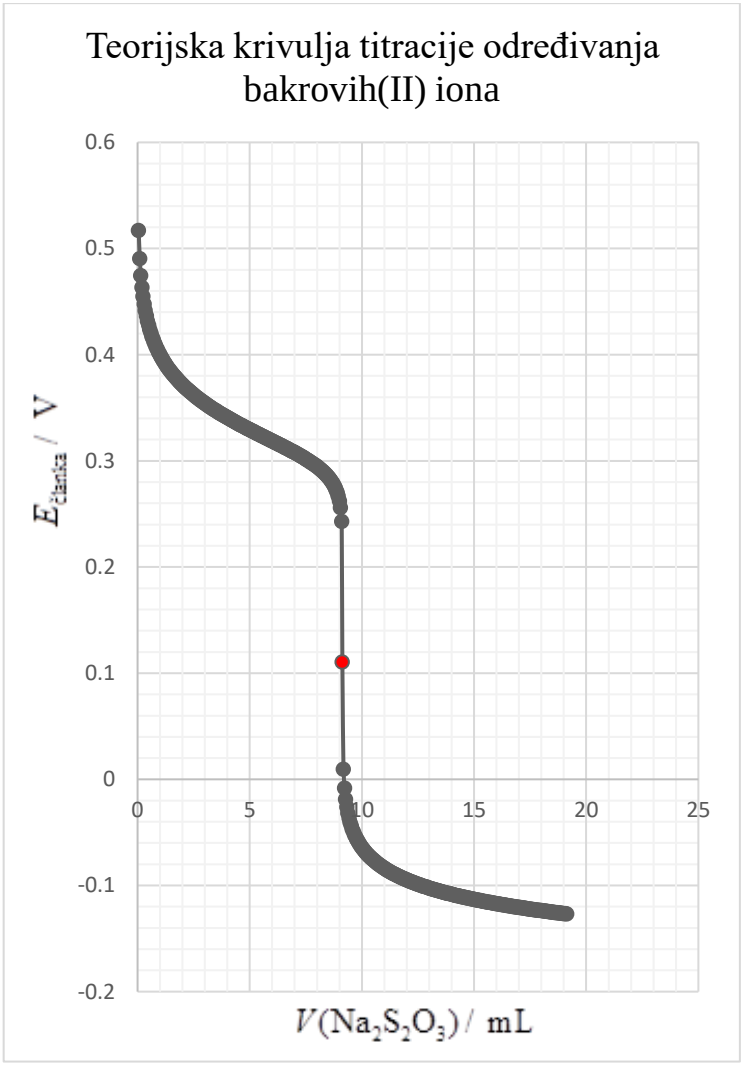
$$\text{Relativna pogreška} = \left| \frac{V_{\text{T.E.}} - V_{\text{Z.T.}}}{V_{\text{T.E.}}} \right| \times 100\ \% \qquad (3.22.)$$

$$\text{Relativna pogreška} = \left| \frac{9{,}13 - 9{,}12}{9{,}13} \right| \times 100\ \% = 0{,}11\ \%$$

Relativna pogreška volumetrijskog određivanja iznosi 0,11 %.

c_A =	0,0446	mol L^{-1}	log K_{reakcije} (ostvarena)=	1,54E+01			
V_A =	20,00	mL					
c_T =	0,0977	mol L^{-1}	K_{reakcije} (ostvarena)=	2,35E+15			
E_A^0 =	0,535	V					
E_T^0 =	0,080	V	K_{reakcije} (potrebna)=	6,58E+06			
a =	2,00						
b =	2,00						
E_{RE} =	0,197	V					
Proračun volumena točke ekvivalencije:							
$V_{\text{T.E.}}$ =	9,13	mL					
prije T.E.			u T.E.			nakon T.E.	
V / mL	$E_{\text{članka}}$ / V		V / mL	$E_{\text{članka}}$ (V)		V / mL	$E_{\text{članka}}$ / V
			9,13	0,111		9,63	-0,050
0,50	0,428					10,13	-0,068
1,00	0,400					10,63	-0,078
1,50	0,384					11,13	-0,085
2,00	0,372					11,63	-0,091
2,50	0,362					12,13	-0,096
3,00	0,354					12,63	-0,100
3,50	0,347					13,13	-0,103
4,00	0,341					13,63	-0,106
4,50	0,335					14,13	-0,109
5,00	0,329					14,63	-0,111
5,50	0,324					15,13	-0,114
6,00	0,319					15,63	-0,116
6,50	0,313					16,13	-0,118
7,00	0,308					16,63	-0,119
7,50	0,302					17,13	-0,121
8,00	0,295					17,63	-0,123
8,50	0,285					18,13	-0,124
9,00	0,262					18,63	-0,125
						19,13	-0,127

Slika 3.3. Određivanje bakrovih(II) iona - Excel proračun (korak 0,5 mL)



Slika 3.4. Određivanje bakrovih(II) iona - teorijska krivulja titracije

Napomena: Excel proračun teorijske krivulje titracije s korakom od 0,05 mL (što odgovara jednoj kapi kod klasične titracije) prema kojem je rađena i krivulja priložen je u digitalnom dijelu završnog rada kao Prilog 1.

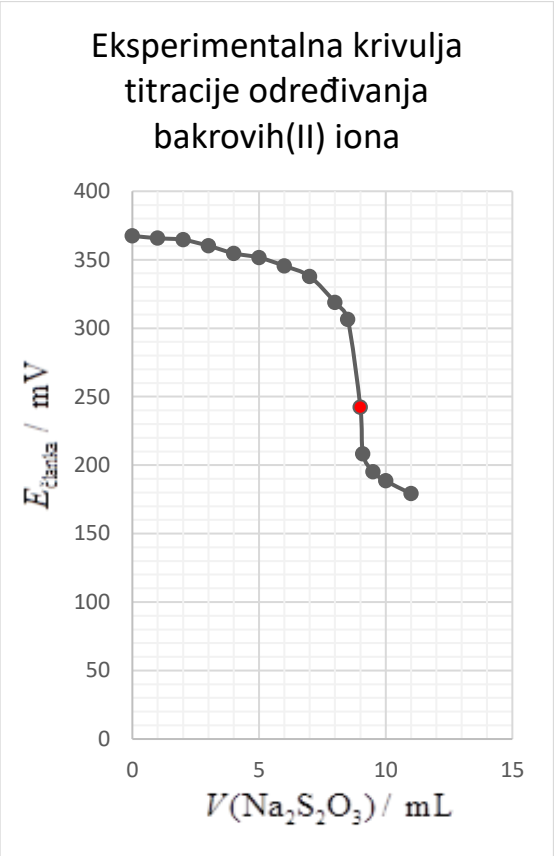
3.3 REZULTATI POTENCIOMETRIJSKOG PRAĆENJA ODREĐIVANJA BAKROVIH(II) IONA

Potenciometrijskim praćenjem redoks-titracije određivanja bakrovih(II) iona dobiveni su sljedeći rezultati:

Tablica 1. Eksperimentalne vrijednosti potencijala članka potenciometrijski praćenog određivanja bakrovih(II) iona

$V(Na_2S_2O_3)$ / mL	$E_{članka}$ / mV
0,0	367,4
1,0	365,7
2,0	364,6
3,0	360,2
4,0	354,7
5,0	351,6
6,0	345,5
7,0	337,8
8,0	318,8
8,5	306,5
9,0	242,2
9,1	208,3
9,5	195,1
10,0	188,5
11,0	179,2

Vidljiva su odstupanja od teorijski utvrđenih potencijala članka, konkretno u točki ekvivalencije određen je teorijski potencijal članka od 111 mV dok je eksperimentalno izmjereno 208,3 mV. Razlika postoji zbog konstanti i temperaturnih uvjeta, ali utvrđen je odgovarajući skok u području točke ekvivalencije kao i kod teorijskog razmatranja.



Slika 3.5. Određivanje bakrovih(II) iona - eksperimentalna krivulja titracije



Slika 3.6. Prikaz aparature za potenciometrijsko praćenje redoks-titracije, određivanja bakrovih(II) iona u završnoj točki titracije

3.4 PRORAČUN KONCENTRACIJE ASKORBINSKE KISELINE U REALNOM UZORKU: PLIVIT C TABLETE (500 mg)

Kod određivanja askorbinske kiseline u realnom uzorku Plivit C tablete prethodno je izvršena standardizacija titranta, natrijevog tiosulfata, otopinom primarnog standarda kalijevog jodata.

Standardizacija se temelji na sljedećim reakcijama:

$$IO_3^- + 8\,I^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,I_3^- + 3\,H_2O$$

$$I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

Iz navedenih ranoteža vidljiv je stehiometrijski odnos:

$$n(IO_3^-) : n(I_3^-) = 1 : 3 \qquad (3.23.)$$

$$n(IO_3^-) = \frac{1}{3} \times n(I_3^-)$$

$$n(S_2O_3^{2-}) : n(I_3^-) = 2 : 1 \qquad (3.24.)$$

$$n(I_3^-) = \frac{1}{2} \times n(S_2O_3^{2-})$$

$$n(IO_3^-) = \frac{1}{6} \times n(S_2O_3^{2-}) \qquad (3.25.)$$

Budući da je množina tvari jednaka umnošku njene koncentracije i volumena slijedi:

$$c(KIO_3) \times V(KIO_3) = \frac{1}{6} \times c(Na_2S_2O_3) \times V(Na_2S_2O_3) \times F(Na_2S_2O_3)$$

$$F(Na_2S_2O_3) = 6 \times \frac{V(KIO_3) \times c(KIO_3)}{V(Na_2S_2O_3) \times c_{\text{nazivna}}(Na_2S_2O_3)} \qquad (3.26.)$$

Iz provedenog eksperimenta dostupni su sljedeći podaci:

$$c(KIO_3) = \frac{m\,(KBrO_3)}{M\,(KBrO_3) \times V} = \frac{1\text{ g}}{214{,}001\text{ g mol}^{-1} \times 0{,}5\text{ L}} = 9{,}35 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

$$V(KIO_3) = 50\text{ mL}$$

$c_{\text{nazivna}}(Na_2S_2O_3) = 0{,}1 \text{ mol L}^{-1}$

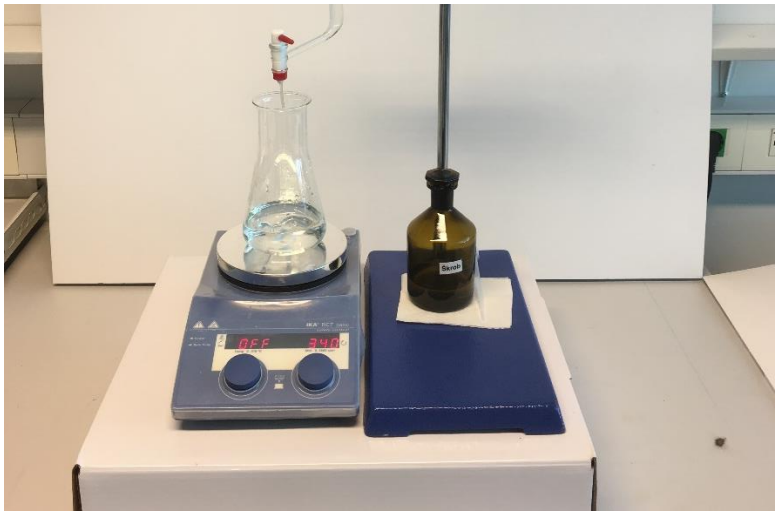
Podaci se uvrste u jednadžbu za faktor:

$$F(Na_2S_2O_3) = 6 \times \frac{V(KIO_3) \times c(KIO_3)}{V(Na_2S_2O_3) \times c_{\text{nazivna}}(Na_2S_2O_3)} = 6 \times \frac{50 \text{ mL} \times 9{,}35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}{28{,}15 \text{ mL} \times 0{,}1 \text{ mol L}^{-1}} = 0{,}996$$

Nadalje, iz izračunatog faktora moguće je izračunavanje stvarne koncentracije otopine natrijevog tiosulfata:

$$c_{\text{stvarna}}(Na_2S_2O_3) = F(Na_2S_2O_3) \times c_{\text{nazivna}}(Na_2S_2O_3) \qquad (3.27.)$$

$$c_{\text{stvarna}}(Na_2S_2O_3) = 0{,}996 \times 0{,}1 \text{ mol L}^{-1} = 0{,}0996 \text{ mol L}^{-1}$$



Slika 3.7. Standardizacija tiosulfata jodatom - u završnoj točki titracije

Kada je utvrđena stvarna koncentracija otopine tiosulfata iz utvrđenih volumena završne točke titracije može se odrediti koncentracija vitamina C u Plivit C tabletama.

Prema deklaraciji Plivit C tableta:

1 tableta → 500 mg vitamina C

½ tablete → 250 mg vitamina C

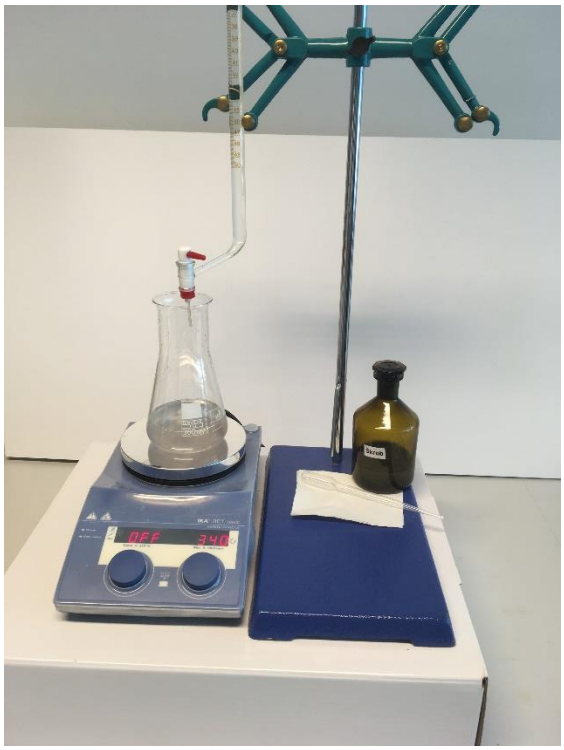
Eksperimentalno su utvrđeni sljedeći volumeni završne točke titracije:

$V_1 = 5{,}30$ mL

$V_2 = 5{,}20$ mL

$V_3 = 5{,}30$ mL

$$V_{\text{srednji}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \frac{(5{,}20+5{,}30+5{,}30) \text{ mL}}{3} = 5{,}26 \text{ mL}$$

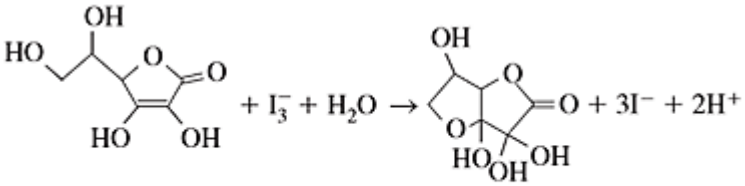


Slika 3.8. Određivanje askorbinske kiseline - nakon završne točke titracije

Postupak određivanja temelji se na sljedećim reakcijama uz pomoć kojih se može izraziti množina joda utrošena za oksidaciju askorbinske kiseline u dehidroaskorbinsku kiselinu.

$$IO_3^- + 8\,I^- + 6\,H^+ \rightleftarrows 3\,I_3^- + 3\,H_2$$

$$n(I_3^-)_{\text{ukupna}} = 3 \times n(IO_3^-) \qquad (3.28.)$$



Askorbinska kiselina (vitamin C)

Dehidroaskorbinska kiselina

$$I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$n(I_3^-)_{\text{ukupna}} = n(I_3^-)_{\text{vitamin C}} + n(I_3^-)_{S_2O_3^{2-}} \qquad (3.29.)$$

$$n(\text{vitamin C}) = n(I_3^-)_{\text{vitamin C}} \qquad (3.30.)$$

Poznavanjem sljedećih veličina moguće je izračunati koncentraciju askorbinske kiseline (A.A.) u uzorku, tableti.

$V(\mathrm{KIO_3}) = 60\ \mathrm{mL}$

$c(\mathrm{KIO_3}) = 0{,}009345\ \mathrm{mmol\ mL^{-1}}$

$c_{\mathrm{stvarna}}(\mathrm{Na_2S_2O_3}) = 0{,}0996\ \mathrm{mmol\ mL^{-1}}$

V(askorbinske kiseline)= 60 mL

$V_{\mathrm{srednji}}(\mathrm{Na_2S_2O_3}) = 5{,}26\ \mathrm{mL}$

$$n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{ukupna}} = 3 \times n(\mathrm{IO_3^-}) = 3 \times c(\mathrm{IO_3^-}) \times V(\mathrm{IO_3^-}) = 3 \times 0{,}009345\ \mathrm{mmol\ mL^{-1}} \times 60\ \mathrm{mL} = 1{,}6821\ \mathrm{mmol}$$

$$n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}} = \frac{1}{2} \times n(\mathrm{S_2O_3^{2-}}) = \frac{1}{2} \times c(\mathrm{S_2O_3^{2-}}) \times V_{\mathrm{srednji}}(\mathrm{S_2O_3^{2-}}) \qquad (3.31.)$$

$$n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}} = \frac{1}{2} \times 0{,}0996\ \mathrm{mmol\ mL^{-1}} \times 5{,}26\ \mathrm{L} = 0{,}2619\ \mathrm{mmol}$$

$$n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{A.A.}} = n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{ukupna}} - n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}} \qquad (3.32.)$$

$$n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{A.A.}} = (1{,}6821 - 0{,}2619)\ \mathrm{mmol} = 1{,}4202\ \mathrm{mmol}$$

$$n(\mathrm{A.A.}) = n(\mathrm{I_3^-})_{\mathrm{A.A.}}$$

$$c(\mathrm{A.A.}) = \frac{n(\mathrm{A.A.})}{V} \qquad (3.33.)$$

$$c(\mathrm{A.A.}) = \frac{1{,}4202\ \mathrm{mmol}}{120\ \mathrm{mL}} = 0{,}011835\ \mathrm{mmol\ mL^{-1}}$$

$$c(\mathrm{A.A.}) = \frac{n(\mathrm{A.A.})}{V} = \frac{\frac{m(\mathrm{A.A.})}{M(\mathrm{A.A.})}}{V} = \frac{m(\mathrm{A.A.})}{V \times M(\mathrm{A.A.})} \qquad (3.34.)$$

$$m(\mathrm{A.A.}) = c(\mathrm{A.A.}) \times V \times M(\mathrm{A.A.}) \qquad (3.35.)$$

$$m(\mathrm{A.A.}) = 0{,}011835\ \mathrm{mmol\ mL^{-1}} \times 120\ \mathrm{mL} \times 176{,}12\ \mathrm{mg\ mmol^{-1}} = 250{,}1256\ \mathrm{mg}$$

Dakle, eksperimentalno je utvrđeno da masa askorbinske kiseline u polovini jedne tablete iznosi 250,1256 mg dok je na deklaraciji napisano da 1 tableta sadrži 500 mg te je stoga u ½ tablete 250 mg. Tvornički je u tabletama masa askorbinske kiseline uobičajeno nešto veća zbog oksidacije iste tijekom vremena.

Poznavajući pravu ili očekivanu masu askorbinske kiseline u ½ tablete i eksperimentalno određenu masu moguće je odrediti relativnu pogrešku određivanja.

$$\text{Relativna pogreška} = \left| \frac{m(\text{A.A.})_{\text{stvarna}} - m(\text{A.A.})_{\text{exp}}}{m(\text{A.A.})_{\text{stvarna}}} \right| \times 100\ \% \qquad (3.36.)$$

$$\text{Relativna pogreška} = \left| \frac{250{,}1256 - 250}{250} \right| \times 100\ \% = 0{,}05\ \%$$

Relativna pogreška ovog određivanja iznosi 0,05 %.

4 ZAKLJUČAK

- Završna točka titracije određena korištenjem vizualnog indikatora, škroba, pri određivanju bakrovih(II) iona posrednom redoks-titracijom približno je jednaka teorijski izračunatoj točki ekvivalencije. Volumen titranta, natrijevog tiosulfata, u završnoj točki titracije iznosi 9,12 mL, dok je teorijski volumen točke ekvivalencije 9,13 mL. Relativna pogreška volumetrijskog određivanja iznosi 0,11 %.
- Koncentracija askorbinske kiseline u realnom uzorku, polovini Plivit C tablete (500 mg), uspješno je određena te iznosi 250,1256 mg što je 0,1256 mg više nego što bi u jednoj polovini tablete trebalo biti prema deklaraciji. Relativna pogreška ovog određivanja iznosi 0,05 %.

5 LITERATURA

1. Nj. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga,d.d., Zagreb, 2016.
2. URL: https://chem.libretexts.org/Demos%2C_Techniques%2C_and_ Experiments/General_Lab_Techniques/Titration/Redox_Titration (19.9.2018.)
3. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th ed., W.H. Freeman and Company, New York, 2010.
4. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=4211 (19.9.2018.)
5. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Vitamin_C (19.9.2018.)
6. G. H. Cristian, *Analitical Chemistry*, 6th ed., John Wiley and Sons, Inc., Washington, 2004.
7. D. A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th ed., Thomson-Brooks/Cole, Ontario, 2004.
8. *European Pharmacopoeia, Vol. VII.,* 7th ed., Council of Europe, Nordlingen, 2011.

6 PRILOZI

- **Prilog 1** – Excel proračun, teorijska krivulja titracije određivanja bakrovih(II) iona uz korak od 0,05 mL
- **Prilog 2** – Snimka provođenje eksperimenta: Standardizacija natrijevog tiosulfata otopinom kalijevog bromata
- **Prilog 3** – Snimka provođenje eksperimenta: Određivanje bakrovih(II) iona
- **Prilog 4** – Snimka provođenje eksperimenta: Određivanje bakrovih(II) iona potenciometrijski praćeno
- **Prilog 5** – Snimka provođenje eksperimenta: Standardizacija natrijevog tiosulfata otopinom kalijevog jodata
- **Prilog 6** – Snimka provođenje eksperimenta: Određivanje koncentracije aksorbinske kiseline u realnom uzorku: Plivit C tablete (500 mg)