

Experiment 2

Potentiometric Titration (pH meter)

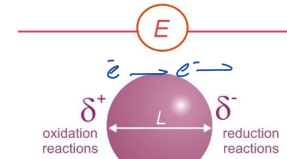
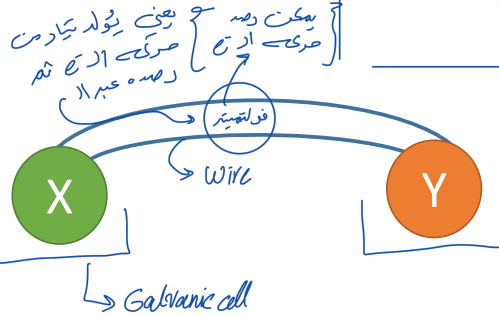
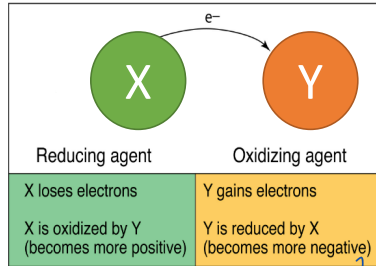
← الجھن الاستخدم

محکمہ الفیدیو
محکمہ دکتور نیل بالماضیہ النظریہ

بالتوفیق

Definitions:

❖ **Electrochemistry: Conversion of electrical energy (electricity) to chemical energy (chemical reaction) or vice versa.**

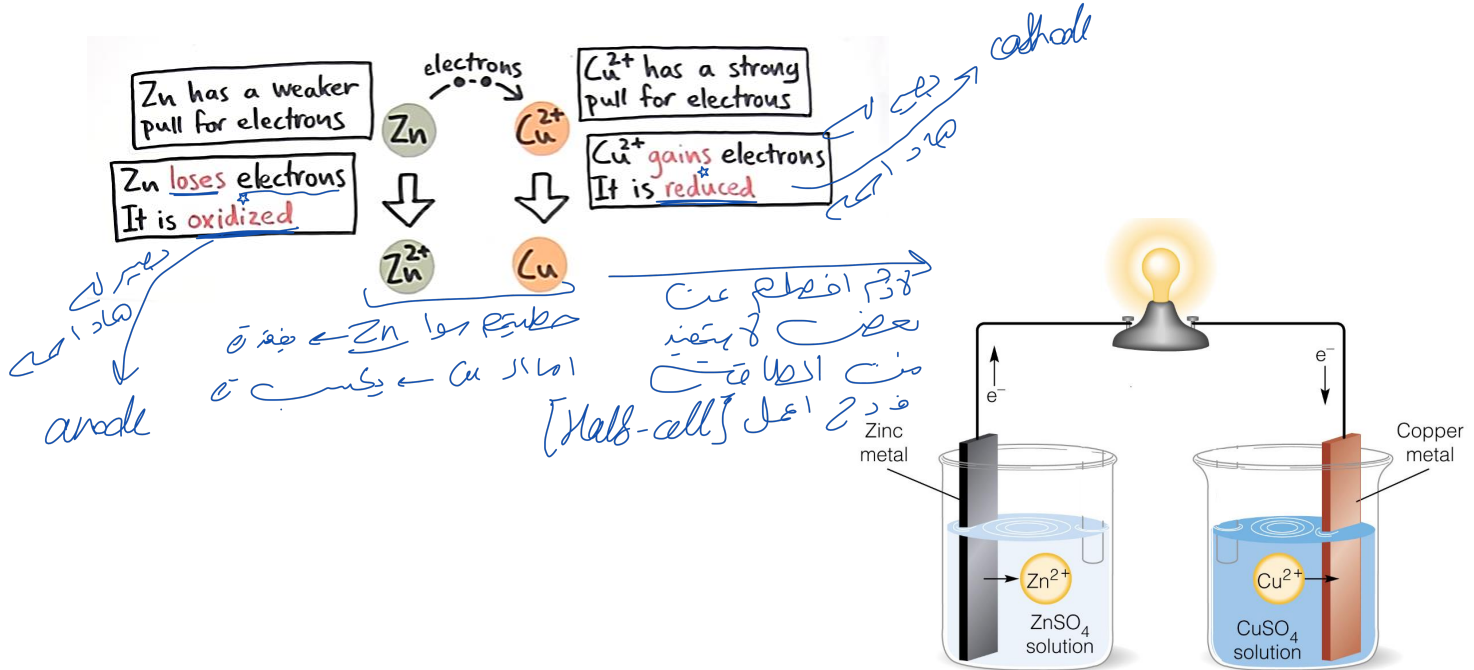


التيار الكهربائي ← current of moving electrons
 حركة إلكترونات
 متى يتغير المركب؟
 تفاعلات الـ redox reactions
 يتم فيه نقل الإلكترونات بين المواد

← توليد كهرباء من تفاعل كيميائي

Redox

How can we utilize the chemical reaction to make electricity?



Galvanic Cell

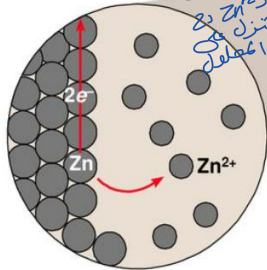
☆ 2 Half cell

oxidation

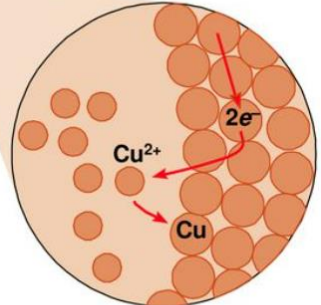
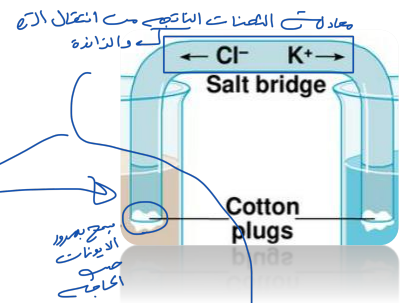
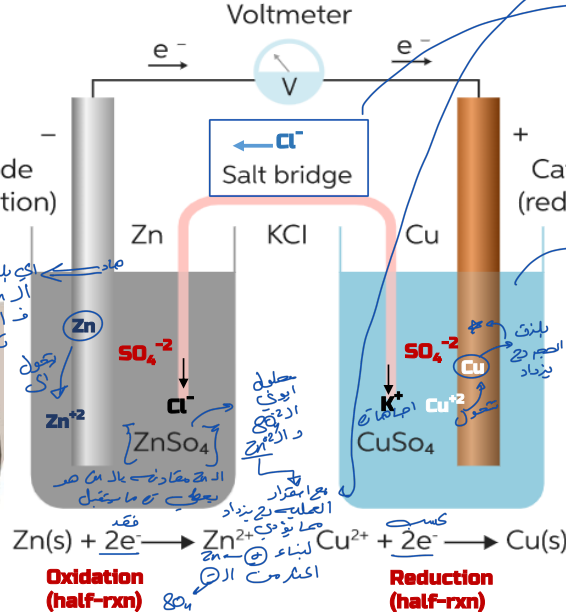
reduction

☆ Voltmeter

☆ Salt Bridge



Zn is oxidized to Zn^{2+} at anode.



Cu^{2+} is reduced to Cu at cathode.

تجربة اليوم

Potentiometric titration

الفاعل مادة تسمى او
المادة المحلولة

مصفوفة على فرق الجهد الكهربائي

بهي طاقته كهربائية

احولها

A technique whereby the chemical reaction is converted to electrical energy. No indicator is used, instead it uses a potentiometer (ex: pH meter) to **measure the amount of an analyte** present in the given solution by measuring the change in the potential difference between two electrodes (working & reference electrodes) immersed in the analyte as a function of successive addition (volume) of titrant of known concentration till the endpoint.

مصفوفة بـ sdm و sdm في التحليل

الناضج تركيزه معروف
على غير معروف

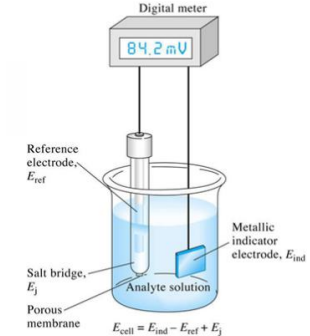
لـ $analyte$ تاثير

موبكاش في زمان
بـ $Volmeter$

❖ Potentiometric titrations can be divided into four categories based on the type of reaction taking place:

1. Complexometric titration
2. Precipitation titration
3. Redox titration
4. **Acid-Base titration**

موضوع التجربة الحالية، حيث يتم قياس التغير في الـ pH.



A cell for potentiometric determinations

❑ Potentiometric cell is composed of the following:

1) Two Electrodes:

• Standard Reference Electrode
sample ←

• Working/Indicator Electrode (Sample)
sample ←

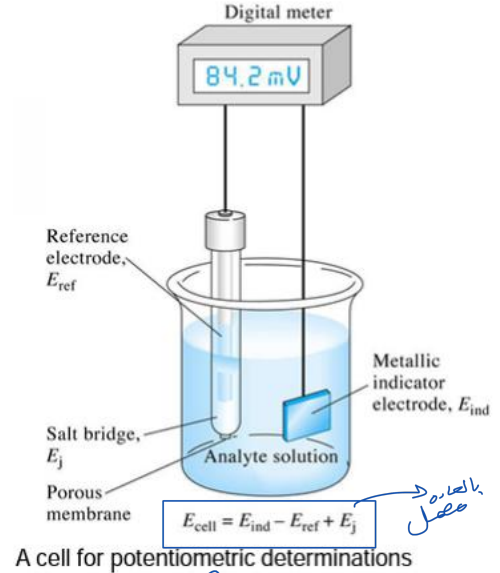
2) Salt bridge : Junction

3) Wire

4) Voltmeter: measures ΔE (potential difference)

developed by the cell, between the indicator electrode and the reference electrode.

❑ Potentiometry is governed by the **Nernst Equation**



Titration
تحليل
التركيز

عجيب بنتج عنا
معاد لـ محصل بقا صادة

Acid-Base Titration (Neutralization Titration)

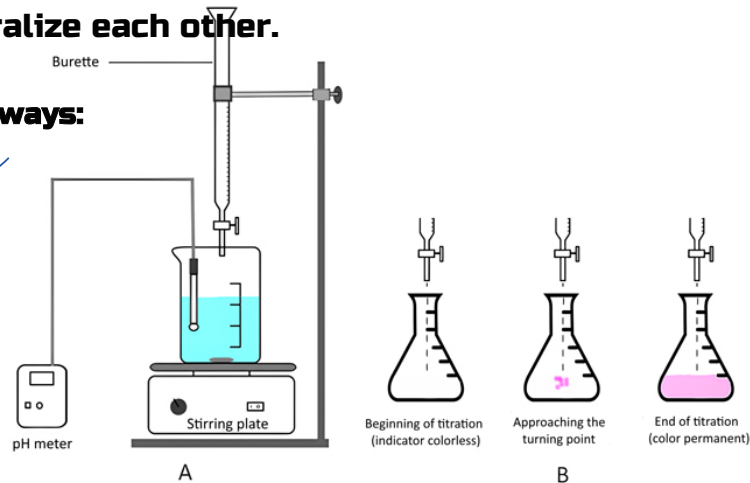
This type of titration is used in potentiometry to calculate the concentration of an acid/ base using another base/acid with a known concentration, respectively. An acid and a base neutralize each other.

❖ This titration can be performed in two ways:

A. Using a potentiometer (pH meter). ✓

B. Using a color indicator. ✓

1.100 ← مود ديفع



أوضحت أن الجهد الكهربائي (Electrode potential) لهذا القطب هو قيمة معروفة وثابتة تماماً، وهذه النقطة اعتبرت جوهرياً جداً. أكدت أنه غير حساس كلياً (Insensitive) لتركيز المادة المجهولة (Analyte) التي يتم دراستها، ولا يتأثر بوجود أي أيونات أخرى داخل المحلول.

❖ **Standard reference electrode:**

is a half cell with an accurately known constant electrode potential, that is independent on (completely insensitive) the concentration of the analyte or any other ions in the solute under study (ex: Calomel Electrodes and Silver-Silver Chloride Electrodes).

النوع المستخدم: Pb/PbSO_4

أهم مثالين

❖ **Indicator electrode:**

is a half cell that develops a potential, that depends on the activity of the analyte, and it responds rapidly and reproducibly to changes in activity of the analyte ion (ex: metallic and membrane (Ion Selective Electrodes : ISE → **glass electrode**)).

القطب الذي يتأثر بشكل مباشر بالسامبل (التحليلية) الموجودة في المحلول، على عكس القطب المرجعي، فإن الجهد الكهربائي لقطب المؤشر غير ثابت؛ بل يعتمد ويستجيب بشكل سريع وقابل للتكرار لأي تغيير في تركيز (أو نشاط) الأيونات في المحلول.

له استجابة لنوع معين من الأيونات

الأيونات المتغيرة ياد Pb/PbSO_4

❖ **Salt bridge:**

Prevents the components of the analyte solution from mixing with those of the reference electrode. Potassium chloride (KCl) is a nearly ideal electrolyte for the salt bridge because the mobilities of the K^+ ion and Cl^- ion are nearly equal. Thus, canceling the potential that develops at each end of the bridge.

لماذا يُفضل استخدام KCl تحديداً؟ أوضحت المحاضرة أن السبب يعود إلى أن حركة (Mobility) أيونات البوتاسيوم والكلوريد متساوية تقريباً. هذا التساوي يجعل فرق الجهد الناشئ عند منطقة الجسر (Junction potential) صغيراً جداً ويقارب الصفر، مما يسمح بإهماله عند حساب جهد الخلية الكلي لضمان دقة القراءة

حساسية عالية

pH meters

Like any electrochemical cell, pH meter consists of two electrodes:

Reference electrode → Ag-AgCl electrode

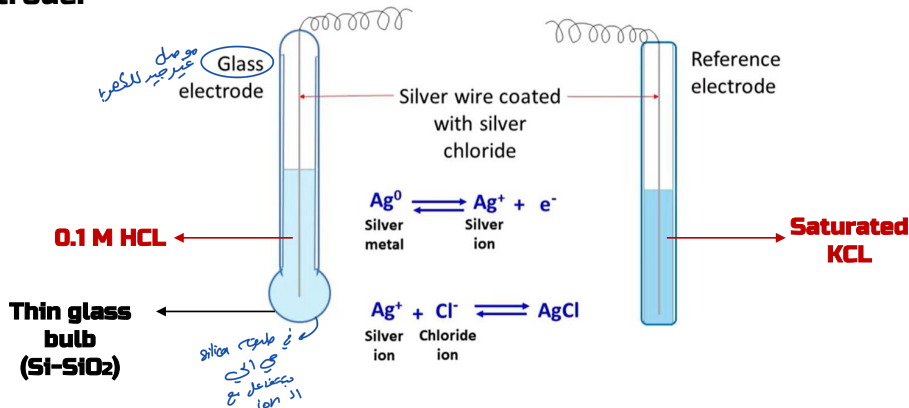
A silver wire coated with a layer of silver chloride that is immersed in KCl solution saturated with AgCl)



Indicator electrode → Glass electrode which is made of (Silica-SiO₂)

Since glass is not a conductor, an internal reference electrode (Ag-AgCl) is placed inside the glass electrode.

يوجد
مصنع
نافذ
وحادتي



• القطب المرجعي الخارجي (External Reference Electrode): هو المرجع الأساسي للجهاز، ويكون منفصلاً تماماً عن القطب المؤشر (Indicator electrode) من حيث الوظيفة. يتكون عادة من سلك فضة مغطى بطبقة من كلوريد الفضة (Ag/AgCl) ومغمور في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم (Saturated KCl) [16, 20].

• القطب المرجعي الداخلي (Internal Reference Electrode): يوجد هذا القطب داخل القطب الزجاجي (الذي هو قطب المؤشر). يتكون أيضاً من سلك فضة مغطى بكلوريد الفضة، لكنه يكون مغموراً في محلول حمض هيدروكلوريك بتركيز ثابت (0.1 M HCl) [16, 20].

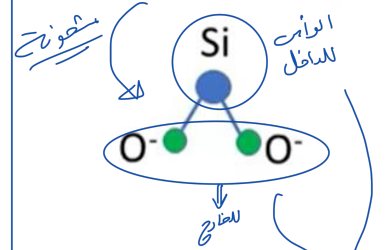
بما أن تركيز الـ HCl في الداخل ثابت، فإن عدد البروتونات التي تنجذب للسطح الداخلي وتتعادل مع السيليكا يكون ثابتاً دائماً. بالمقابل، فإن عدد البروتونات التي تنجذب للسطح الخارجي يتغير بناءً على مدى حامضية أو قلوية العينة التي نقيسها.

❑ Both the inside and outside surfaces of the glass membrane in the GE bulb have SiOH groups. The interior surface of the glass membrane is in contact with a constant concentration of HCl, and so the number of SiO^- groups on the interior surface remains constant.

❑ By contrast, the number of SiO^- groups on the exterior of the glass membrane will change when the pH of the solution, in which the glass membrane is immersed, changes.

❑ The difference in charge on the inside and outside of the glass membrane results in a **membrane potential**.

(Silica – SiO_2)



من المحلول الموجود داخل glass bulb (الـ HCl الثابت) ومن المحلول الموجود خارج glass bulb (السامبل أو العينة المراد قياسها)

البروتونات لا تستطيع عبور الطبقة الزجاجية الرقيقة؛ أي أنها لا تنتقل من الخارج إلى الداخل أو العكس. هذا الانفصال هو ما يسمح للـ HCl الداخلي بالبقاء ثابتاً في تركيزه.

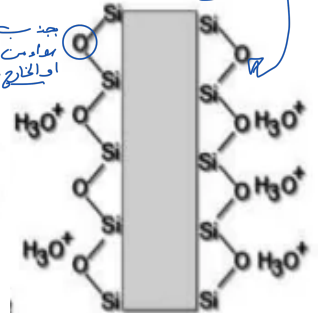
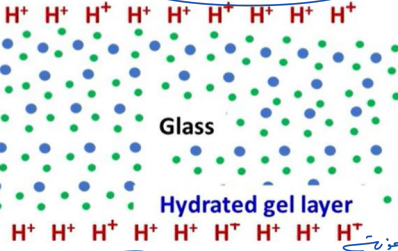
محلول مرجعي داخلي يتكون من حمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز ثابت، وهذا الانفصال هو ما يسمح للـ HCl الداخلي بالبقاء ثابتاً في تركيزه.

[0.1M HCl]
Thin glass bulb
(Silica – SiO_2)

Inner side
Outer side

Oxygen O^-

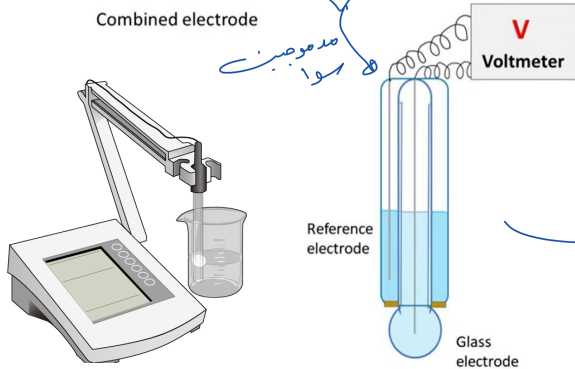
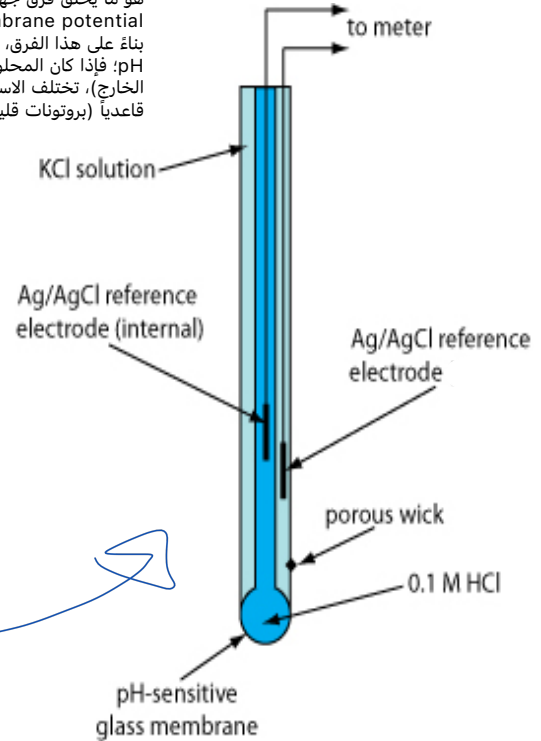
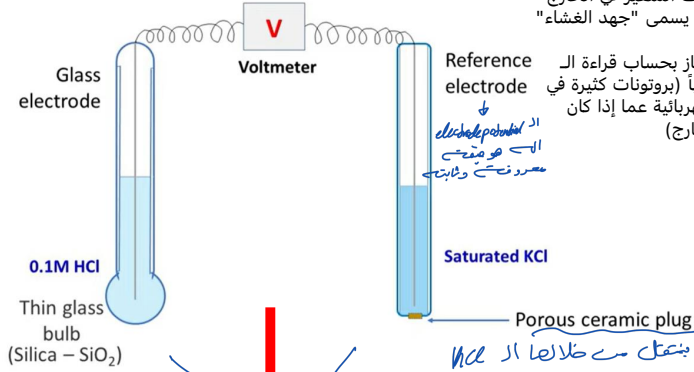
Hydrated gel layer
Glass

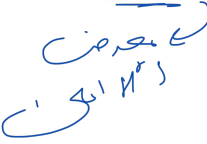


انتفاخ ينشأ عن اختلاف الضغط بين الداخل والخارج
من صنعته بشكل إيجابي من
الضغط الجوي من الخارج

بالتيه بنفسي انه الـ thin glass bulb مصنوع من السيليكا

هذا الاختلاف بين تركيز البروتونات الثابت (الآتي من الـ HCl الداخلي) وتركيز البروتونات المتغير في الخارج هو ما يخلق فرق جهد كهربائي يسمى "جهد الغشاء" Membrane potential بناءً على هذا الفرق، يقوم الجهاز بحساب قراءة الـ pH؛ فإذا كان المحلول حامضياً (بروتونات كثيرة في الخارج)، تختلف الاستجابة الكهربائية عما إذا كان قاعدياً (بروتونات قليلة في الخارج)





Alkaline Solution



Outer layer is less positive

Less H^+ ions **Alkaline solution**

Date

البصيلة الزجاجية
في ال
→ glass bulb

٢٢٦ **فركيز** أيونات الهيدروجين: يتميز المحلول القاعدي بوجود تركيز منخفض جداً من أيونات الهيدروجين (H^+) في العينة.

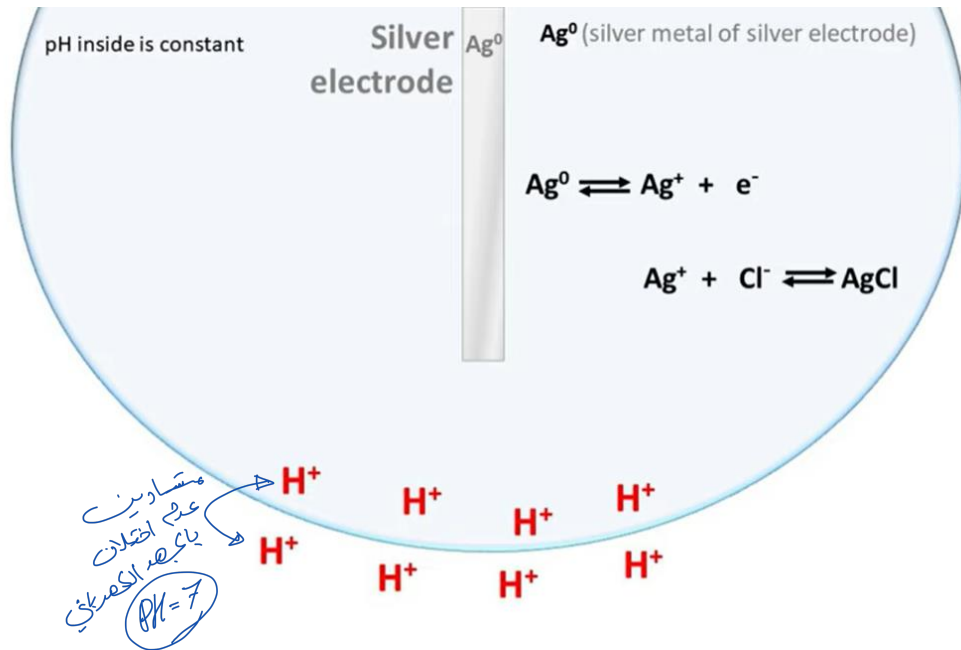
٢٢٧ **تفاعل الغشاء الخارجي:** نتيجة لهذا التفسير، يكون عدد أيونات الهيدروجين المتجمعة على السطح الخارجي للصبغة الخارجة أقل بكثير من عدد الجيوب (H^+) داخلية (الخاصة بـ HCl الثالث)، مما يخلق فرقاً في الجهد [24, 23].

٢٢٨ **حركة الأيونات المزدوجة:** على الفرق في الجهد يدفع أيونات الهيدروجين للداخل، على العكس من الطبيعة الدالية للصبغة الخارجة إلى تركيز الزجاج والاندخول مرة أخرى إلى المحلول الداخلي.

٢٢٩ **فائض الهيدروجين في المحلول:** دخول هذه البروتينات الإضافية إلى المحلول الداخلي يجعل عدد أيونات الهيدروجين (H^+) هناك أكثر من عدد أيونات الكلوريد (Cl^-).

تلك طبقة $AgCl$: حل هذه المشكلة، تبدأ طبقة
الفضة ($AgCl$) الموجودة على سطح الفضة
بالتحلل أو التفتت (Ag^+) إلى أيونات
فضة (Cl^-) وإيونات كلوريد (Ag^+).
موازنة التفاعلات: تزداد أيونات الكلوريد الناتجة
إلى المحلول لتعادل زيادة أيونات الهيدروجين. يمكن
تقوم أيونات الفضة (Ag^+) بأخذ إلكترونات من
الواير (المسلك) لتتحول إلى فضة متعادلة وتترسب
على المسلك.
تأثير ذلك على الجهد: سحب الإلكترونات من
المسلك يؤدي إلى تغيير جهد الزنك في قطب المؤشر.
حيث يقيس الفولتميتر أن جهد قطب المؤشر قد قل
مقارنة بجهد القطب المرجعي الثابت.
النتيجة النهائية pH تزداد الجهد. هذا الانخفاض في
الجهد إلى pH على 7 ، وهي القراءة
المبدئية للمحاليل القاعدية.

Neutral Solution



Summary

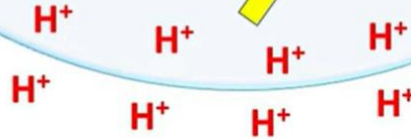
The binding or release of H^+ ions on the inner hydration layer, affects the Oxidation or Reduction of silver ions

The oxidation / Reduction of silver ions causes electrons to be either gained or lost by the electrode (This changes the voltage of the electrode)

Concentration of H^+ ions in the outer solution affects binding of H^+ ions on the inner hydration layer

Ag^0

Ag^0 (silver metal of silver electrode)

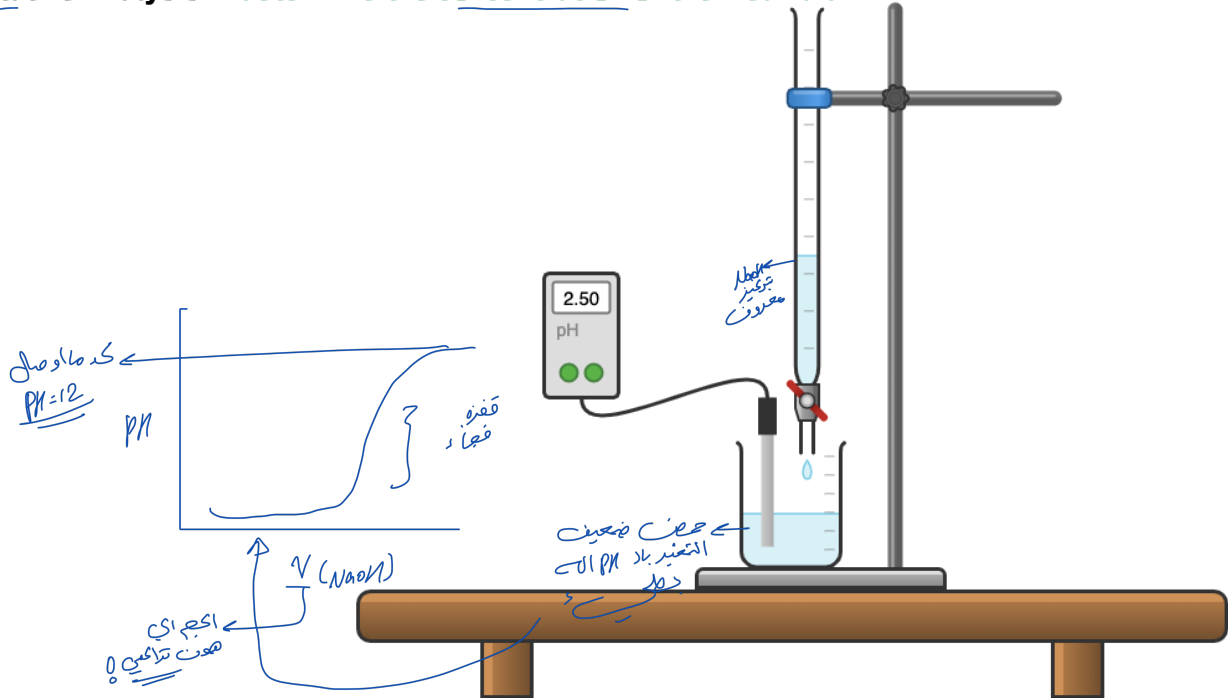


Outer solution

↑ pH meter 11 class 11

pH titration of a weak acid against a strong base can be used for:

- **Qualitative Analysis** → **determine the type of weak acid by its pK_a**
- **Quantitative Analysis** → **determine the concentration of the weak aid**



NaOH
قاعدة
علوميات
تركيب

[illegible][illegible]

146

5

پ



الأولي

100

7

جداً

1

•

ص
ی



9



[REDACTED]

ف

Four parts of titration curve

تبدأ هذه المنطقة بعد تجاوز نقطة التكافؤ، حيث تصبح القاعدة هي الموجودة بكثرة (Excess) والحمض قد استهلك تماماً. تستمر الإضافة في التجربة حتى تصل قراءة الـ pH إلى 12، وهنا يتم التوقف عن المعايرة

مع الاستمرار في إضافة القاعدة، يبدأ الـ pH بالتحرك لكن التغير يكون بطيئاً جداً (مثلاً يتغير من 2.50 إلى 2.52 مع كل إضافة). وصفت الدكتور هذه المنطقة لاحقاً بأنها منطقة المحلول المنظم (Buffer region)، حيث يقاوم الحمض الضعيف التغير الكبير في الـ pH رغم إضافة كميات من القاعدة.

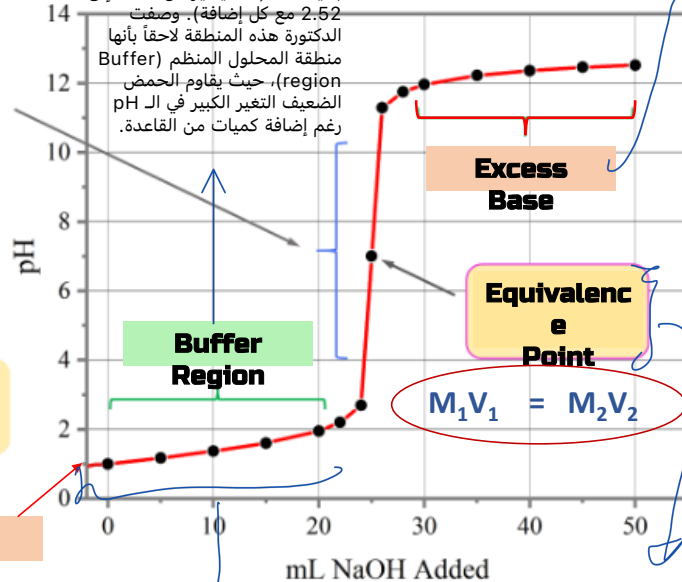
Near the equivalence point, the concentration of the H^+ and OH^- is almost equal and that is why the addition of even a single drop of titrant causes an abrupt change in the pH.

Before equivalence point (H^+ in excess)

pH < 7

Pure Acid

↓ pH في acid excess



After equivalence point (OH^- in excess)

pH > 7



$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

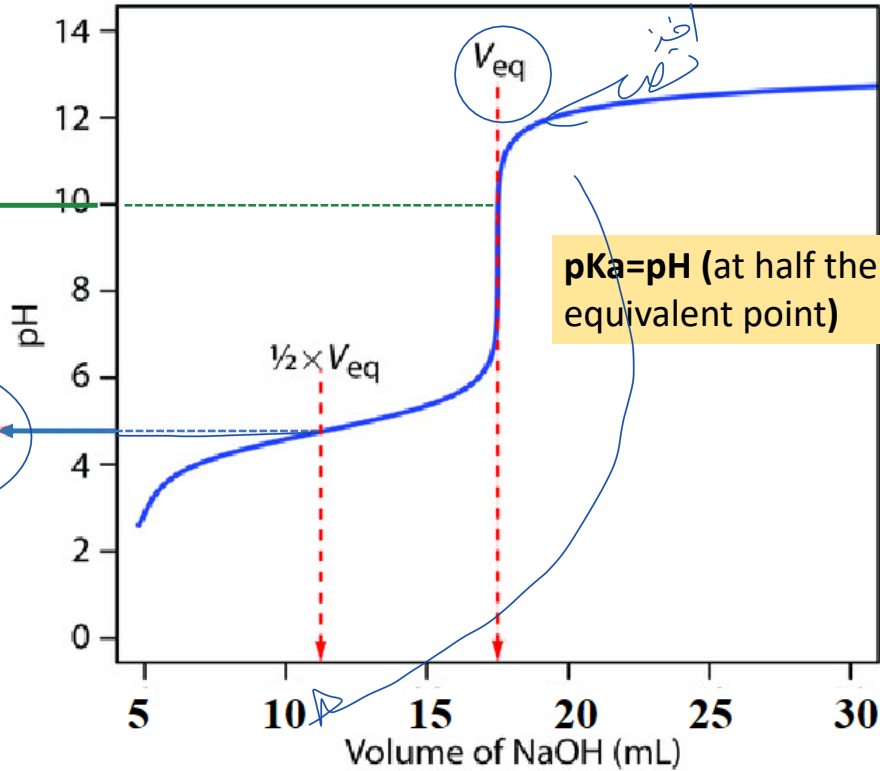
pH = 7

At the *equivalence point* only NaCl, equal amounts of $[H^+]$ and $[OH^-]$, from the autoionization of water, are present in the solution.

هي المنطقة الأهم حيث يتوقف الحمض عن كونه في حالة فائض، وتتساوى فيها مولات الحمض مع مولات القاعدة. تتميز هذه المنطقة بحدوث تغير مفاجئ وحاد (Sharp change/Jump) في قراءات الـ pH مع أقل إضافة من القاعدة. عند هذه النقطة، يتم حساب التركيز كميّاً باستخدام قانون

**pH
of the Eq. point**

pKa = pH

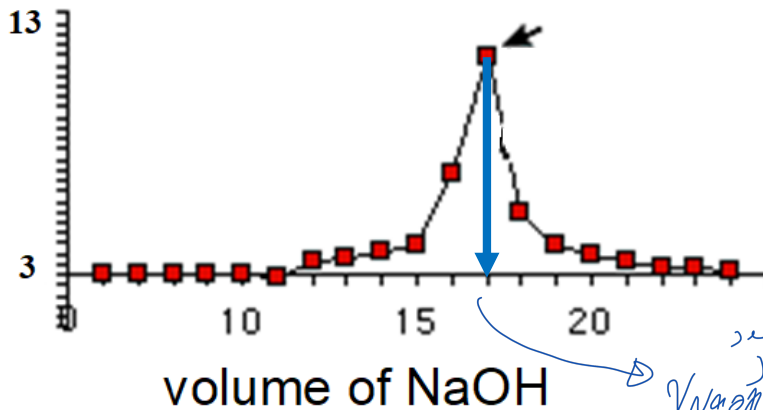


pKa = pH (at half the volume of the equivalent point)

At the volume (V') where $(\Delta\text{pH}/\Delta V)$ has the maximum value in a first derivative plot. (V') is the average volume of two subsequent volumes.

First Derivative Potentiometric Data

$\Delta \text{pH} / \Delta \text{volume of NaOH}$



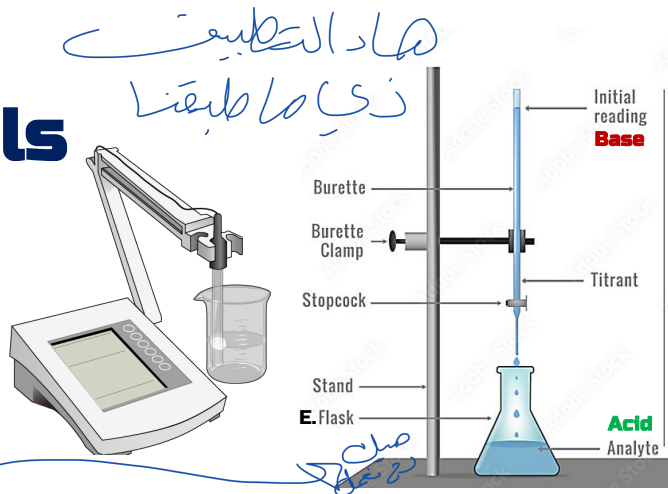
This plots the change of pH divided by the change in volume versus the volume of NaOH. This shows the change in slope of the titration curve as a function of the added volume of base.

A grayscale photograph of a laboratory bench. In the foreground, a digital scale with a blue display showing '0.001' and '0.25' is on the left. Next to it are several glass flasks and beakers containing dark liquids. To the right, a rack of many small test tubes is visible. In the background, a microscope and a computer monitor are out of focus. A semi-transparent blue banner with white text is overlaid in the center.

Practical Part

Glassware & Materials

Each group will be supplied by the following glassware:



GLASSWARE	CHEMICALS
10 ml volumetric pipette	Unknown acid solution
Graduated Cylinder 50ml	Distilled water
250 ml Erlenmeyer flask or Beaker	0.1 M NaOH
Burette	
Stand for titration	

Instrument

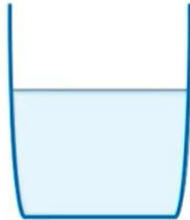


معايرة

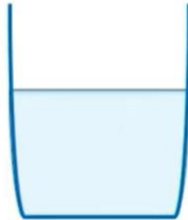
Calibration of the pH meter

Practically, For the accurate measurement of pH, the pH meter must be calibrated

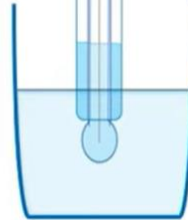
Once calibrated, the pH meter can now be used for measuring the pH of unknown solution



pH = 4
Buffer ✓



pH = 7
Buffer ✓



pH = 10
Buffer ✓

For this the buffers with known pH are used

بیش از یک
عنصر Buffer
نیاز

Procedure

- 1. Pipette 10ml of your unknown acid sample into a clean conical flask.**
- 2. Add 50ml distilled water to the sample.**
- 3. Measure the pH of the solution in the conical flask before starting titration.**
- 4. Titrate the above solution with 0.1M NaOH solution in an increment of 2ml and record the pH value after each addition in a draft paper.**
- 5. Continue the titration until the PH is greater than 12.5**
- 6. Determine the end point roughly.**
- 7. Titrate the second sample solution by adding 1ml of the titrant gradually until the beginning of the potential jump, determined from the first trial is reached, then continue adding NaOH in 0.2ml increment until the end of the potential jump determined from the first trial is reached.**
- 8. Continue the titration in 1ml increment addition until the PH is greater than 12.5**
- 9. Record the no. of mls of NaOH and the PH of the solution after each addition in the report sheet.**

Unknown weak acid

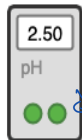
Place 10 ml of the Unknown in a 250ml flask



Add 50 ml distilled water

Fill the burette with 0.1 M NaOH

Titrate the solution with 0.1M NaOH solution in an increment of 1 or 2ml

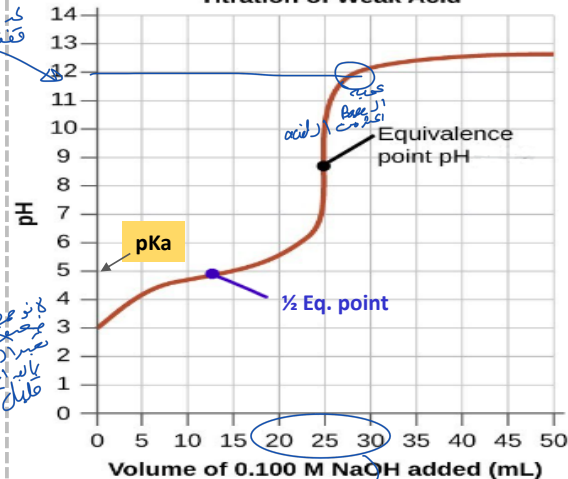


Record the pH value after each addition in a draft paper.

We will carry the titration twice to determine the equivalence point accurately

Plot on a graph the number of mls of NaOH and the PH readings using Excel worksheet.

Titration of Weak Acid



GOOG LUCK

