ANALITIČKA KEMIJA

- uvodno predavanje
- osnove statistike
- kemija vodenih otopina
- gravimetrijske metode analize
- taložne titracije
- **neutralizacijske titracije**

nositelj: izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak
akademska godina: 2026./27.

NEUTRALIZACIJSKE TITRACIJE

- temelje se na kemijskim reakcijama neutralizacije
- **neutralizacija** – reakcijom kiseline i baze nastaje sol i voda, npr:

$$HClO_4 + NaOH \rightleftharpoons NaClO_4 + H_2O$$

$$HCl + KOH \rightleftharpoons KCl + H_2O$$

- **neutralizacijska titracija**
  - kao reagensi koriste se standardne otopine jakih kiselina ili jakih baza: HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, NaOH i KOH
  - volumetrijski se određuju analiti koji su kiseline ili baze ili se kemijskom obradom mogu u njih prevesti

INDIKATORI ZA NEUTRALIZACIJSKE TITRACIJE

- slabe organske kiseline ili baze koje prilikom disocijacije ili asocijacije podliježu promjenama u strukturi

- strukturne promjene odražavaju se u promjeni boje otopine, što opisuju sljedeće ravnoteže:

$$\underset{\text{kisela boja}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{bazna boja}}{In^-} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\underset{\text{bazna boja}}{In} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{kisela boja}}{InH^+} + OH^- \qquad K_b = \frac{[InH^+][OH^-]}{[In]}$$

- odnos koncentracije kiselog i bazičnog oblika indikatora određen je koncentracijom hidronijeva iona:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

- ljudsko oko može opaziti promjenu boje indikatora u odnosu koncentracija od 10 do 0,1
- stoga će indikator imati punu **kiselu boju** kad je:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$$

- odnosno **baznu boju** kad je:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$$

- između ovih dviju vrijednosti boja je **miješana**
- navedeni odnosi ovise o primijenjenom indikatoru
- uvrštavanjem ovih vrijednosti u izraz za konstantu disocijacije kiseline dobivamo:

$$[H_3O^+] \geq K_a \frac{10}{1}$$

puna kisela boja

$$[H_3O^+] \leq K_a \frac{1}{10}$$

puna bazna boja

- logaritmiranjem i promjenom predznaka ovih dviju jednadžbi dobiva se pH raspon u kojem indikator mijenja boju:

$$\text{pH(kisela boja)} = -\log(K_a \cdot 10) = \text{p}K_a - 1$$

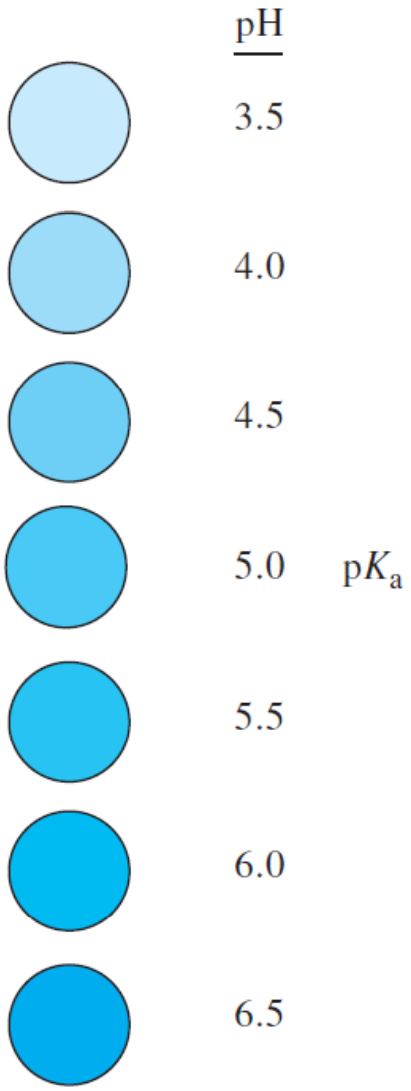
$$\text{pH(bazna boja)} = -\log(K_a / 10) = \text{p}K_a + 1$$

- dakle, pH raspon većine kiselih indikatora iznosi:

$$\text{pH raspon indikatora} = \text{p}K_\text{a} \pm 1$$

- npr. indikator koji ima kostantu disocijacije 10^{-5} mol dm^{-3} (pK_a = 5) pokazuje potpunu promjenu boje pri promjeni pH od 4 do 6

- slično se može izvesti i za bazni indikator



Boja indikatora kao funkcija pH (pK_a = 5,0)

TITRACIJSKE KRIVULJE ZA JAKE KISELINE I JAKE BAZE

Primjer: titracija 50,00 cm^3 otopine HCl (c_{HCl} = 0,05000 mol dm^{-3}) otopinom NaOH (c_{NaOH} = 0,1000 mol dm^{-3}).

- neutralizacija HCl s NaOH može se opisati jednadžbom:

$$NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

- početna točka
  - s obzirom da HCl potpuno disocira, $[H_3O^+]$ je jednaka analitičkoj koncentraciji kiseline:

$$c_{HCl} = [H_3O^+] = 5{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\,\text{dm}^{-3}$$

- pH vrijednost u ovoj točki iznosi:

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{5{,}00 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 1{,}30$$

- pH nakon dodatka 10,00 cm^3 NaOH

  - dio HCl je neutraliziran, pa $[H_3O^+]$ odnosno pH iznose:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500 - 10{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = 2{,}50 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{2{,}50 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 1{,}60$$

  - ostali podaci do točke ekvivalencije računaju se na isti način

- pH u točki ekvivalencije
  - nakon dodatka 25,00 cm^3 NaOH, otopina ne sadrži ni suvišak HCl niti NaOH pa zato vrijedi:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{1{,}00 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 7{,}00$$

- pH nakon dodatka 25,10 cm^3 NaOH
  - nakon točke ekvivalencije računa se koncentracija baze u suvišku:

$$c_{\mathrm{NaOH}} = \frac{25{,}10 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}0500}{50{,}00 + 25{,}10}$$

- s obzirom da se radi o jakom elektrolitu, možemo napisati:

$$c_{\mathrm{NaOH}} = [\mathrm{OH}^-] = 1{,}33 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

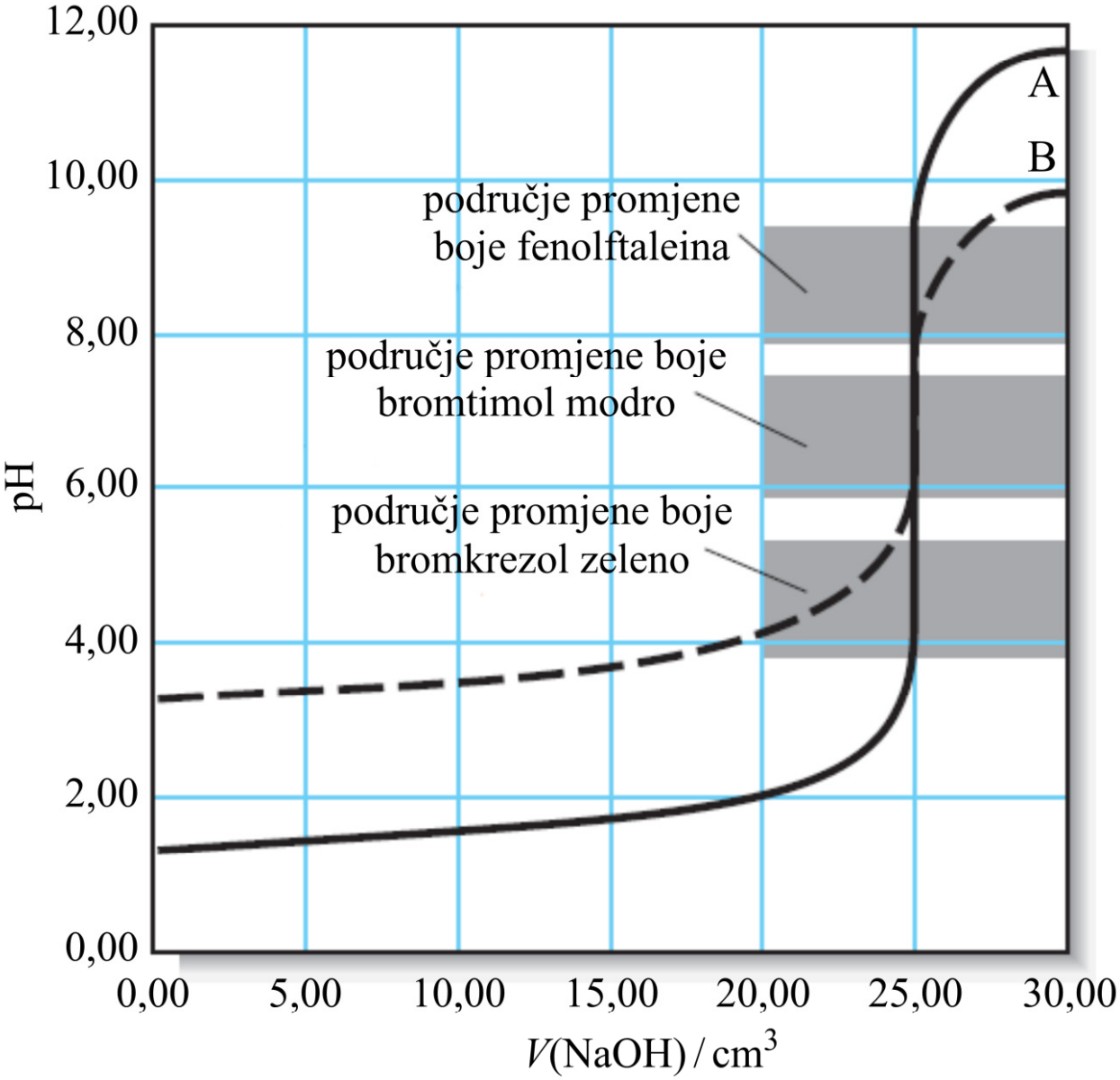
$$\mathrm{pOH} = -\log\left(\frac{1{,}33 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 3{,}88$$

- iz toga slijedi:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{w}} - \mathrm{pOH}$$

$$\mathrm{pH} = 14{,}00 - 3{,}88 = 10{,}12$$

- ostale vrijednosti pH u području nakon točke ekvivalencije računaju se na isti način



Krivulje za titracije 50,00 cm^3 HCl s NaOH: A) c_{HCl}=0,0500 mol dm^{-3}, c_{NaOH}=0,1000 mol dm^{-3}; B) c_{HCl}=0,000500 mol dm^{-3}, c_{NaOH}=0,001000 mol dm^{-3}

Primjer: titracija 50,00 cm^3 otopine NaOH (c_{NaOH} = 0,0500 mol dm^{-3}) otopinom HCl (c_{HCl} = 0,1000 mol dm^{-3}).

- početna točka
  - s obzirom da NaOH potpuno disocira, [OH$^-$] je jednaka analitičkoj koncentraciji baze:

$$c_{NaOH} = [OH^-] = 5{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}$$

  - pH u ovoj točki može se izračunati iz pOH vrijednosti:

$$\text{pOH} = -\log\left(\frac{5{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}}{\text{mol dm}^{-3}}\right) = 1{,}30$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14{,}00 - 1{,}30 = 12{,}70$$

- pH nakon dodatka 10,00 cm^3 HCl
  - dio NaOH je neutraliziran, pa $[OH^-]$ odnosno pOH iznose:

$$[OH^-] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500 - 10{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = 2{,}50 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(\frac{2{,}50 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 1{,}60$$

  - iz toga proizlazi:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{w} - \mathrm{pOH} = 14{,}00 - 1{,}60 = 12{,}40$$

  - ostale vrijednosti pH do točke ekvivalencije računaju se na isti način

- pH u točki ekvivalencije
  - nakon dodatka 25,00 cm^3 HCl, otopina ne sadrži ni suvišak HCl niti NaOH pa zato vrijedi:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{1{,}00 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 7{,}00$$

- pH nakon dodatka 25,10 cm^3 HCl
  - nakon točke ekvivalencije računa se koncentracija kiseline u suvišku:

$$c_{\mathrm{HCl}} = \frac{25{,}10 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}0500}{50{,}00 + 25{,}10}$$

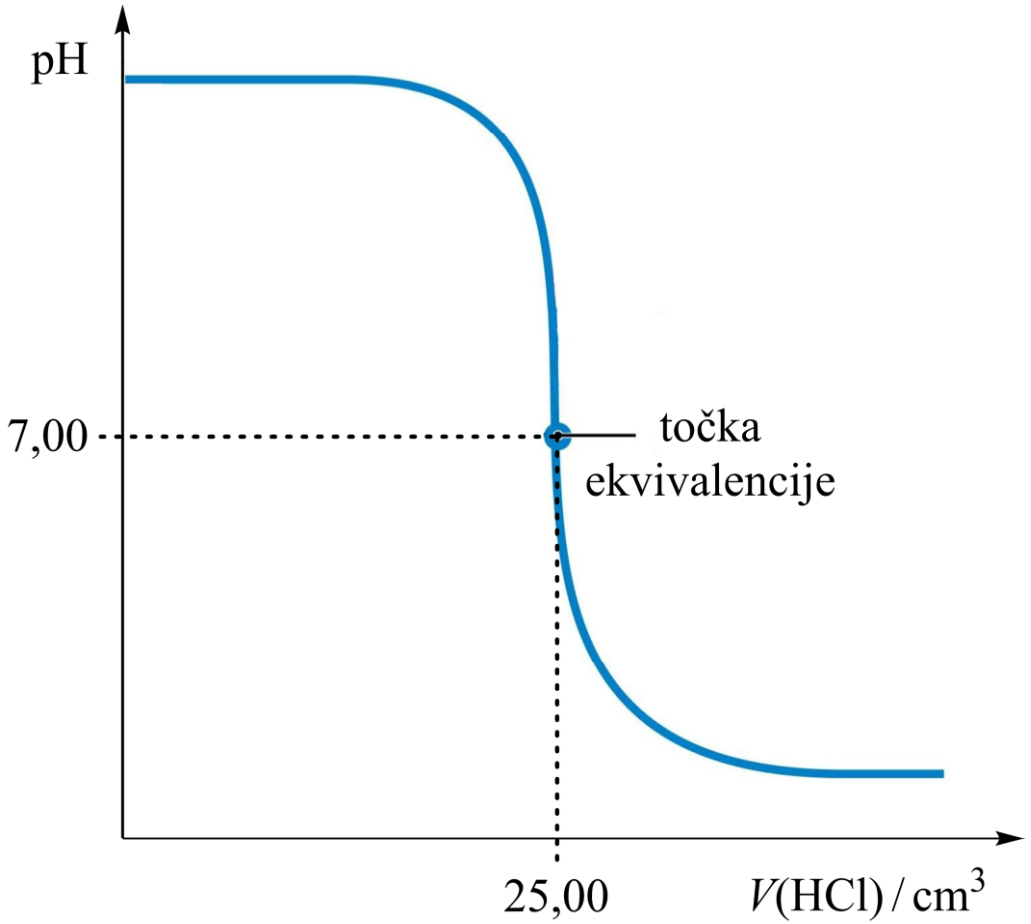
- s obzirom da HCl potpuno disocira, možemo napisati:

$$c_{\mathrm{HCl}} = [\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}33 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

- iz toga slijedi:

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{1{,}33 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 3{,}88$$

- ostale vrijednosti pH u području nakon točke ekvivalencije računaju se na isti način



Krivulje za titraciju 50,00 cm^3 NaOH (c_{NaOH} = 0,1000 mol dm^{-3}) s HCl (c_{HCl} = 0,0500 mol dm^{-3})

HIDROLIZA

- reakcija između soli i vode, pri čemu nastaju kiselina i baza:



- hidrolizi podliježu sljedeće soli:

a) **soli jakih baza i slabih kiselina**, npr. natrijev acetat, NaOAc

b) **soli slabih baza i jakih kiselina**, npr. amonijev klorid, NH_4Cl

c) **soli slabih baza i slabih kiselina**, npr. amonijev acetat, NH_4OAc

a) hidroliza soli jake baze i slabe kiseline, npr. NaOAc

- natrijev acetat u vodi potpuno disocira

$$NaOAc(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Na^+ + OAc^-$$

- s vodom reagira ion slabe kiseline:

$$OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^- \qquad K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HOAc][OH^-]}{[OAc^-]}$$

- zbog nastanka OH^- iona, otopina je **bazična**, odnosno pH > 7
- slična svojstva imaju sljedeće soli: Na_2CO_3, KCN, KNO_2, Na_3PO_4, $Ca(OAc)_2$

b) hidroliza soli slabe baze i jake kiseline, npr. NH_4Cl

- amonijev klorid u vodi potpuno disocira

$$NH_4Cl(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$$

- s vodom reagira ion slabe baze:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

- zbog nastanka H_3O^+ iona, otopina je **kisela**, odnosno $pH < 7$
- slična svojstva imaju sljedeće soli: NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Al(NO_3)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$

c) hidroliza soli slabe baze i slabe kiseline, npr. NH_4OAc

- amonijev acetat u vodi potpuno disocira

$$NH_4OAc(s) \xrightleftharpoons{H_2O} NH_4^+ + OAc^-$$

- s vodom reagira i ion slabe kiseline i ion slabe baze:

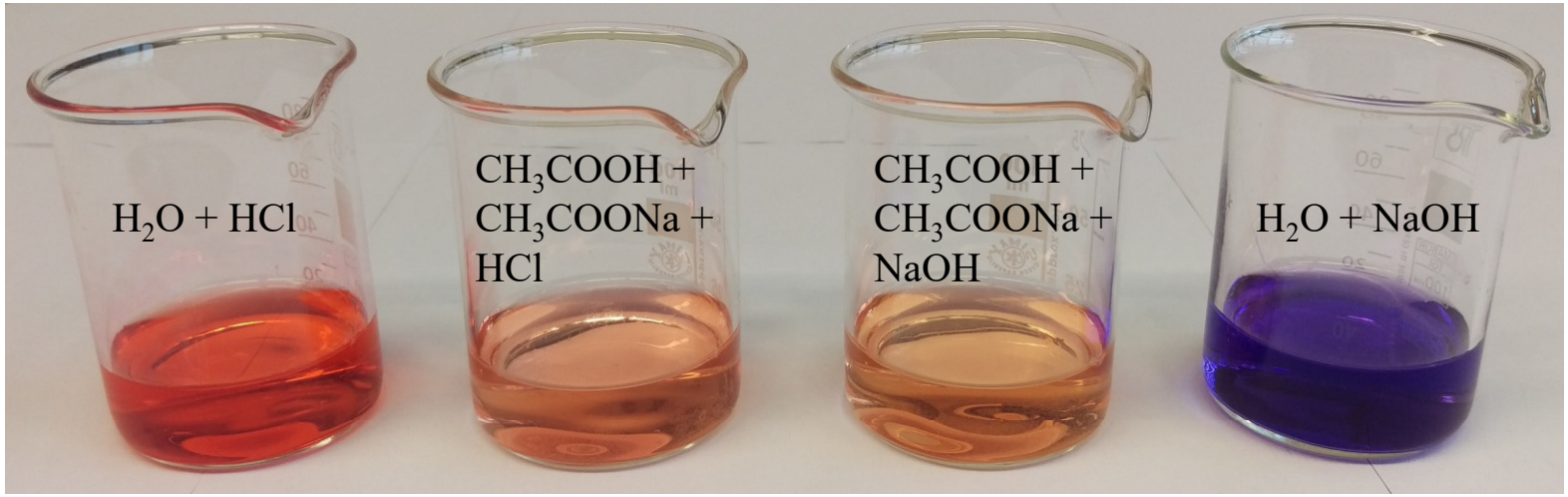
$$OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^- \qquad K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HOAc][OH^-]}{[OAc^-]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$K_a > K_b$; pH < 7	$K_a < K_b$; pH > 7	$K_a = K_b$; pH = 7
kisela otopina	**bazična otopina**	**neutralna otopina**

PUFERSKE OTOPINE

- održavaju pH vrijednost otopine konstantnom, odnosno na nekoj prethodno utvrđenoj razini
- kemijski se mogu sastojati od:
  - slabe kiseline i njezine konjugirane baze ili
  - slabe baze i njezine konjugirane kiseline



Utjecaj dodatka jake kiseline ili baze na pH vrijednost vode odnosno puferske otopine octene kiseline i natrijevog acetata

Primjer: koji je pH otopine koja sadrži 0,400 mol dm^{-3} slabe kiseline HA i 1,00 mol dm^{-3} njezine konjugirane baze NaA? Konstanta disocijacije kiseline K_a iznosi 1,77·10^{-4} mol dm^{-3}.

- kiselo-bazna svojstva otopine koja sadrži slabu kiselinu HA i njezinu konjugiranu bazu NaA ovise o sljedećim ravnotežama:

kisela svojstva



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

bazna svojstva



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

- za izračunavanje pH otopine, ravnotežne koncentracije HA i NaA je potrebno izraziti u obliku c_{HA} i c_{NaA}:

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

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

doprinos iz ravnoteže K_a — doprinos iz ravnoteže K_b

- međutim, razlika između $[H_3O^+]$ i $[OH^-]$ je najčešće vrlo mala u odnosu na [HA] i $[A^-]$, pa se može aproksimirati:

$$[HA] \approx c_{HA} \qquad [A^-] \approx c_{NaA}$$

- uvrštavanjem ovih izraza u jednadžbu za konstantu disocijacije K_a, dobiva se:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}}$$

- iz dobivenog izraza može se izračunati pH otopine:

$$[H_3O^+] = 1{,}77 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0{,}400}{1{,}00} = 7{,}08 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{7{,}08 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 4{,}15$$

Primjer: koji je pH otopine koja sadrži 0,200 mol dm^{-3} slabe baze B: i 0,300 mol dm^{-3} njezine konjugirane kiseline BH^+? Konstanta disocijacije baze K_b iznosi $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}.

- ravnoteže u otopini slabe baze B: i njezine konjugirane kiseline BH^+ prikazane su sljedećim jednadžbama:

bazna svojstva



$$B: + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B:]}$$

kisela svojstva



$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B: + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[B:][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

- da bismo izračunali pH otopine, ravnotežne koncentracije HA i NaA je potrebno izraziti u obliku c_B i c_{BH^+}:

$$[B:] = c_B - [OH^-] + [H_3O^+]$$

$$[BH^+] = c_{BH^+} + [OH^-] - [H_3O^+]$$

doprinos iz ravnoteže K_b — doprinos iz ravnoteže K_a

- s obzirom da je razlika između $[OH^-]$ i $[H_3O^+]$ najčešće vrlo mala u odnosu na [B:] i $[BH^+]$, možemo aproksimirati:

$$[B:] \approx c_B \qquad [BH^+] \approx c_{BH^+}$$

- uzimajući u obzir navedene aproksimacije, dobivamo:

$$[\mathrm{OH^-}] = K_\mathrm{b} \frac{c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{BH^+}}$$

- iz dobivene jednadžbe može se izračunati [OH⁻] u otopini:

$$[\mathrm{OH^-}] = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}200}{0{,}300} = 1{,}173 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pOH} = 4{,}93$$

- uvrštavanjem u izraz za ionski produkt vode, dobiva se:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{w} - \mathrm{pOH} = 14{,}00 - 4{,}93 = 9{,}07$$

HENDERSON-HASSELBALCHOVA JEDNADŽBA

- dobiva se logaritmiranjem i promjenom predznaka izraza za koncentraciju H_3O^+ iona u otopini pufera:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}}$$

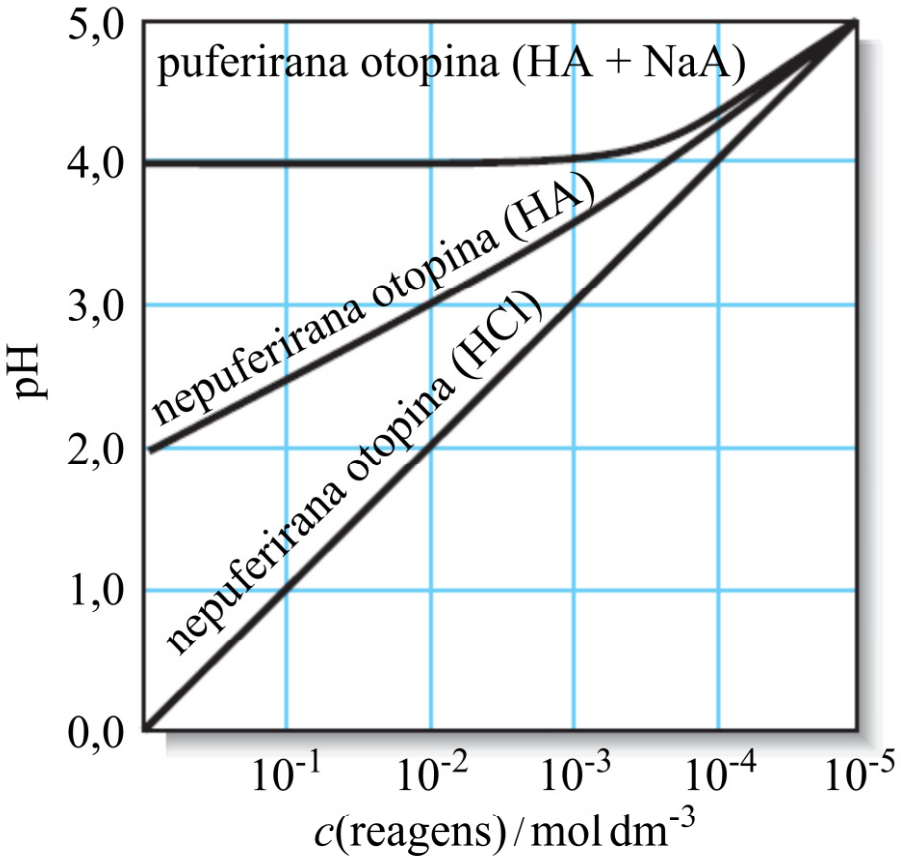
$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log\left(\frac{c_{HA}}{c_{NaA}}\right)$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log\left(\frac{c_{NaA}}{c_{HA}}\right)}$$

- koristi se u biološkim i biokemijskim mjerenjima

SVOJSTVA PUFERSKIH OTOPINA

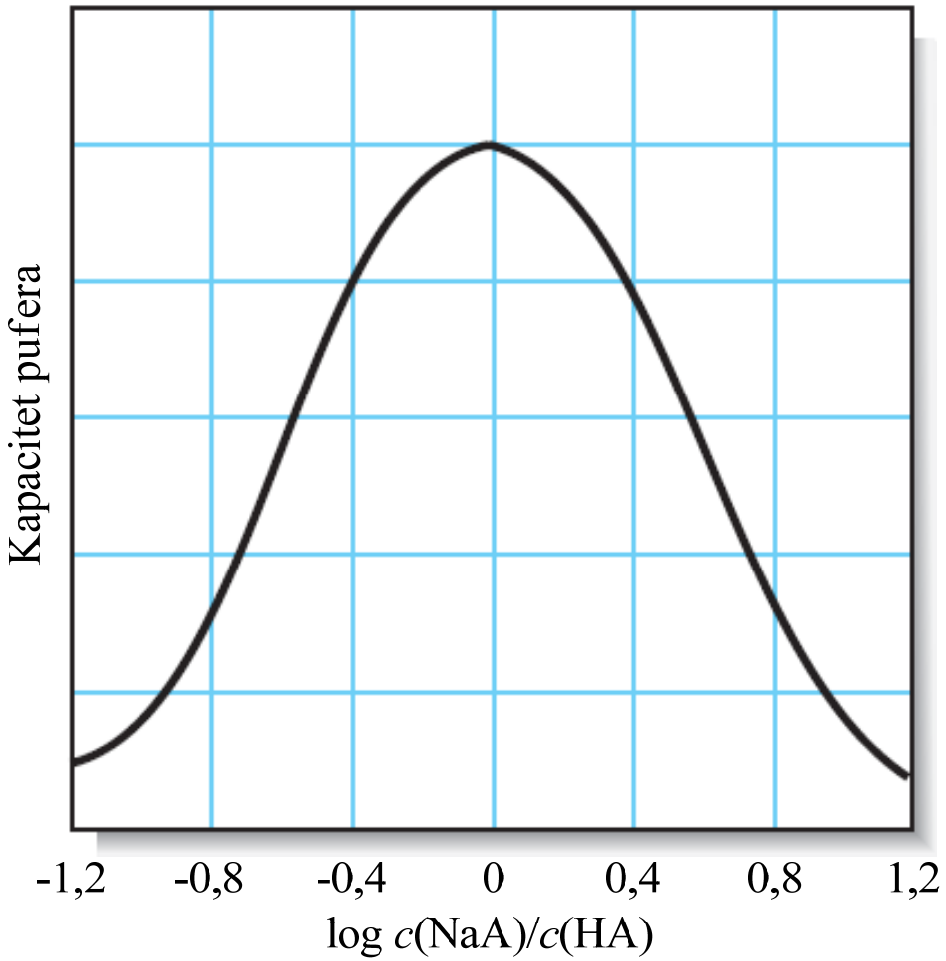
- utjecaj razrjeđenja
  - pH otopine neovisan o razrjeđenju sve dok vrijede aproksimacije $[HA] \approx c_{HA}$ i $[A^-] \approx c_{NaA}$ odnosno $[B:] \approx c_B$ i $[BH^+] \approx c_{BH^+}$



Utjecaj razrijeđenja na pH puferiranih i nepuferiranih otopina ($K_a = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}, $c_{HA} = c_{NaA} = 1{,}00$ mol dm^{-3})

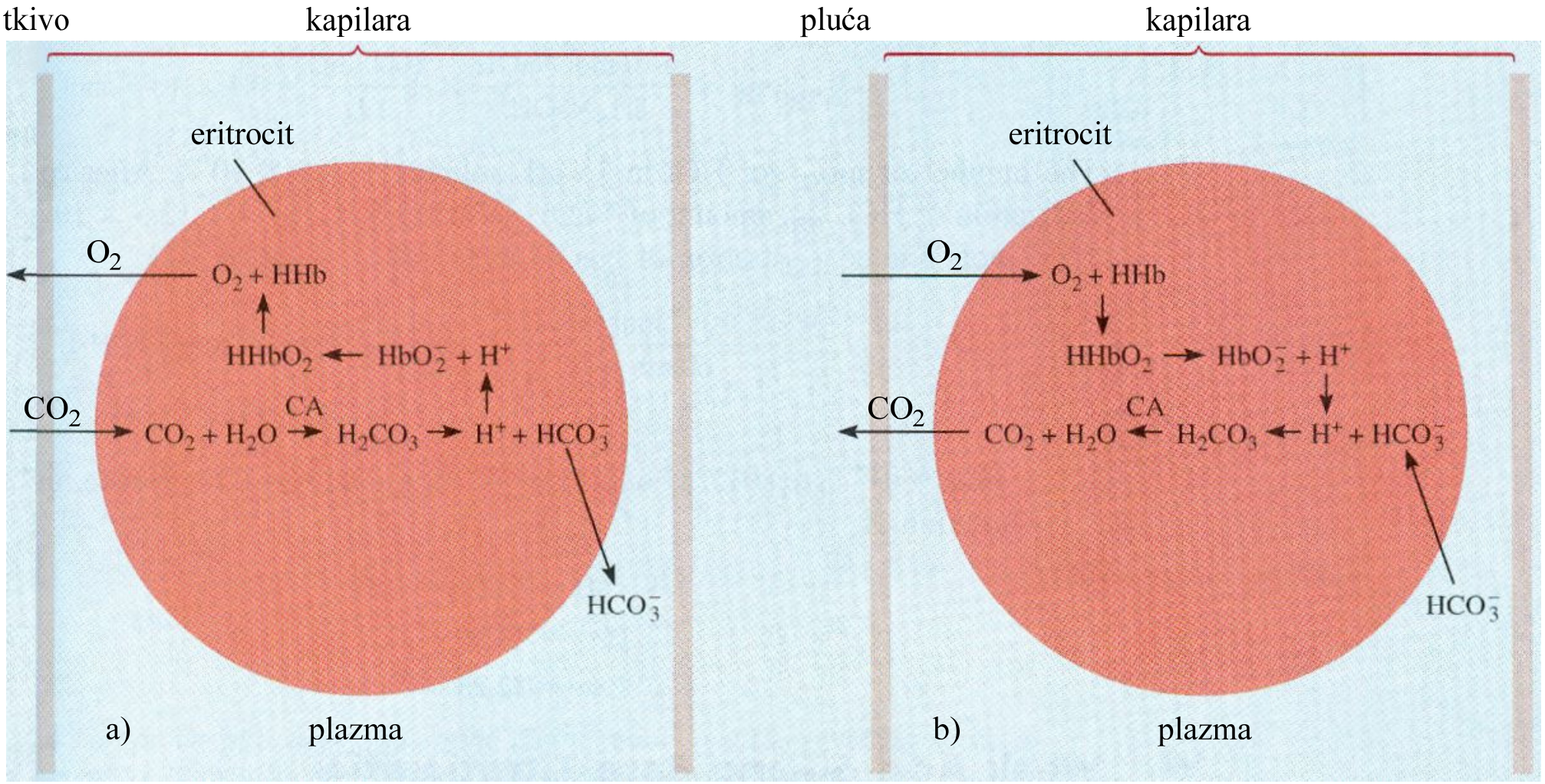
- utjecaj dodatka kiselina i baza
  - puferi ne održavaju pH otopine na apsolutno stalnoj razini
  - međutim, promjena pH vrijednosti je mala ako se dodaju relativno male količine kiseline ili baze
- kapacitet pufera
  - množina jake kiseline ili jake baze koja prouzrokuje da 1,00 dm^3 pufera promijeni pH za 1,00 jedinicu
  - ovisi o:
    a) ukupnoj koncentraciji dviju puferskih jedinki
    b) odnosu njihovih koncentracija

- kapacitet pufera brzo se smanji kad omjer koncentracija kiseline i konjugirane baze postane veći ili manji od 1
- stoga pK_a odabrane kiseline treba biti u rasponu ±1 od potrebnog pH
- kapacitet pufera je najveći u točki poluneutralizacije
- **točka poluneutralizacije**
  - za slabe kiseline: pH = pK_a
  - za slabe baze: pH = pK_b



Utjecaj omjera c_{NaA}/c_{HA} na kapacitet pufera

PUFERI U ŽIVIM ORGANIZMIMA



Opskrba organizma kisikom i održavanje pH vrijednosti u eritrocitima pomoću puferskog sustava H_2CO_3/HCO_3^-

TITRACIJSKE KRIVULJE ZA SLABE KISELINE

Primjer: titracija 50,00 cm^3 octene kiseline (HOAc) s KOH ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}, $c_{HOAc} = c_{KOH} = 0{,}1000$ mol dm^{-3})

- neutralizacija HOAc s KOH može se opisati jednadžbom:

$$HOAc + KOH \rightleftharpoons KOAc + H_2O$$

- početna točka
  - $[H_3O^+]$ odnosno pH otopine octene kiseline računaju iz analitičke koncentracije i konstante disocijacije kiseline:

$$HOAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OAc^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HOAc}}$$

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \sqrt{K_\mathrm{a} c_\mathrm{HOAc}} = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1000} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{1{,}32 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 2{,}88$$

- pH nakon dodatka 10,00 $\mathrm{cm^3}$ KOH
  - sada imamo pufersku otopinu koja sadrži HOAc i KOAc
  - analitičke koncentracije ovih jedinki su:

$$c_\mathrm{HOAc} = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}1000 - 10{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = 6{,}67 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$c_\mathrm{KOAc} = \frac{10{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

- uzimajući u obzir aproksimacije $[\mathrm{HOAc}] \approx c_{\mathrm{HOAc}}$ i $[\mathrm{OAc^-}] \approx c_{\mathrm{KOAc}}$, ove se vrijednosti mogu uvrstiti u izraz za K_a:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{OAc^-}]}{[\mathrm{HOAc}]}$$

$$1{,}75 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}] \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-2}}{6{,}67 \cdot 10^{-2}}$$

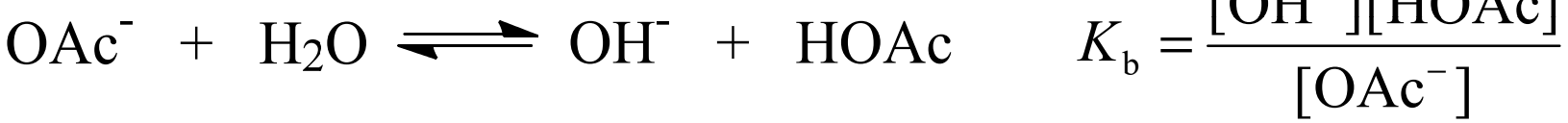
- na taj način dobiva se pH otopine:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 7{,}00 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = 4{,}16$$

- istim postupkom računaju se sve točke krivulje u puferskom području (do točke ekvivalencije)

- pH u točki ekvivalencije
  - u točki ekvivalencije sva kiselina je prevedena u kalijev acetat
  - OAc^- ioni iz kalijevog acetata hidroliziraju prema jednadžbi:



$$K_b = \frac{[OH^-][HOAc]}{[OAc^-]}$$

  - iz toga proizlazi:

$$[OH^-] = [HOAc] \qquad [OAc^-] = c_{KOAc} - [OH^-] \approx c_{KOAc}$$

$$c_{KOAc} = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 50{,}00} = 0{,}0500\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

- uvrštavanjem u izraz za konstantu disocijacije baze K_b, dobiva se:

$$\frac{[OH^-]^2}{0{,}0500} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5}} = 5{,}714 \cdot 10^{-10}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0{,}0500 \cdot 5{,}714 \cdot 10^{-10}} = 5{,}35 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(\frac{5{,}35 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 5{,}27$$

$$\mathrm{pH} = 14{,}00 - \mathrm{pOH} = \boxed{8{,}73}$$

otopina je bazična

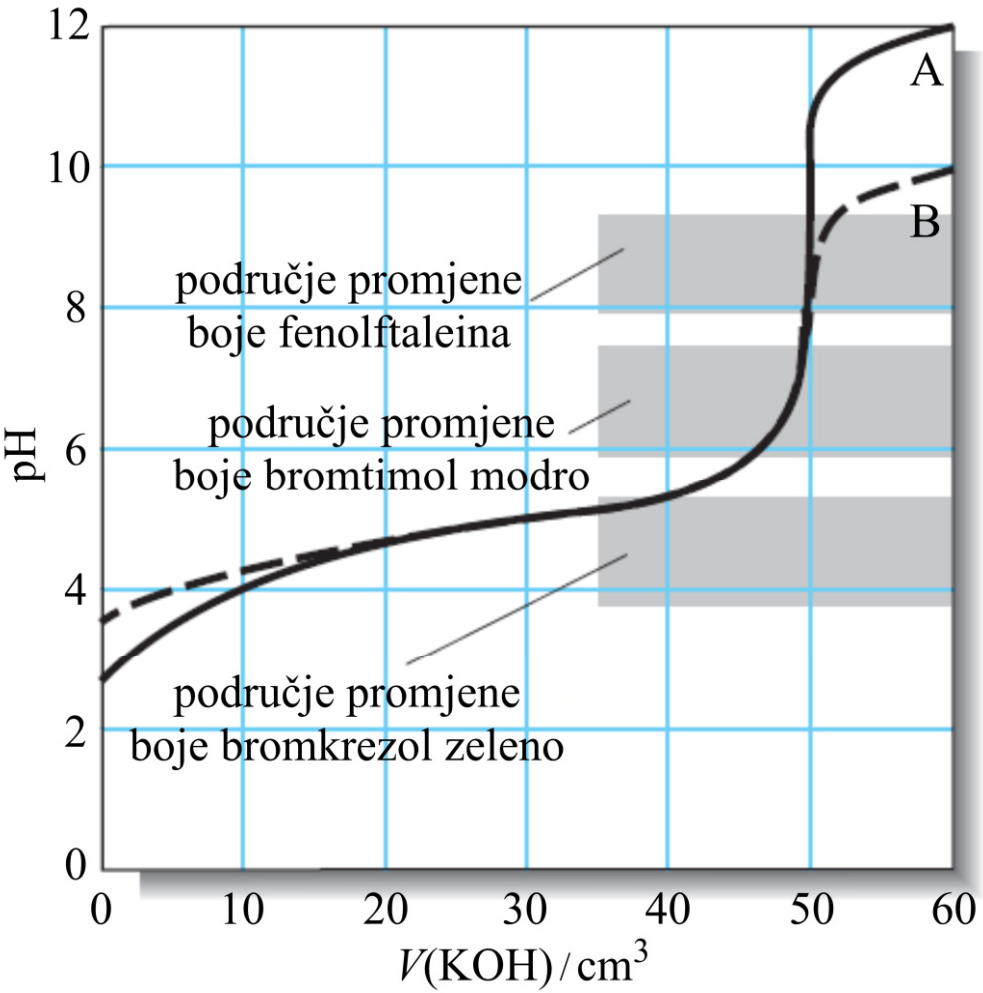
- pH nakon dodatka 50,10 cm^3 KOH
  - koncentraciji hidroksidnog iona nakon točke ekvivalencije pridonose i suvišak KOH i OAc^-
  - doprinos acetatnog iona je vrlo malen jer suvišak KOH potiskuje reakciju OAc^- s vodom
  - prema tome, vrijedi aproksimacija:

$$[OH^-] \approx c_{KOH} = \frac{50{,}10 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 50{,}10} = 1{,}00 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

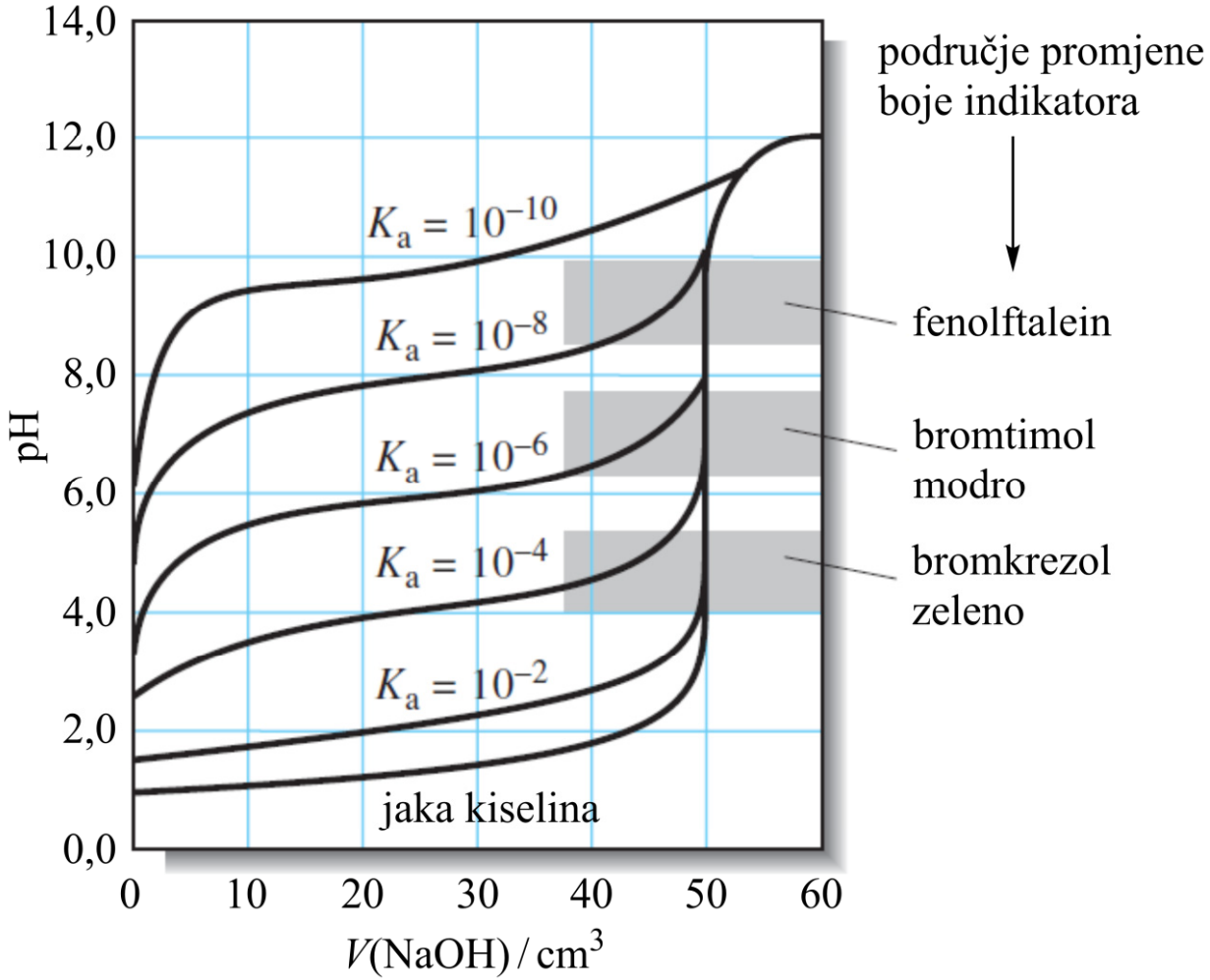
$$\mathrm{pOH} = -\log\left(\frac{1{,}00 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 4{,}00$$

$$\mathrm{pH} = 14{,}00 - \mathrm{pOH} = 10{,}00$$

- titracijska krivulja nakon točke ekvivalencije jednaka je krivulji za titraciju jake kiseline jakom bazom



Krivulje za titraciju HOAc s KOH:
A) $c_{HOAc} = c_{KOAc} = 0{,}1000$ mol dm^{-3});
B) $c_{HOAc} = c_{KOAc} = 0{,}001000$ mol dm^{-3})



Utjecaj jakosti kiseline na oblik titracijske krivulje
($c_{NaOH} = c_{HA} = 0{,}1000$ mol dm^{-3}, $V_{HA} = 50{,}00$ cm^3)

TITRACIJSKE KRIVULJE ZA SLABE BAZE

Primjer: titracija 50,00 cm^3 NaCN (c_{NaCN} = 0,0500 mol dm^{-3}) s HCl (K_a(HCN) = 6,2·10^{-10} mol dm^{-3}; c_{HCl} = 0,1000 mol dm^{-3})

- neutralizacija NaCN s HCl može se opisati jednadžbom:

$$NaCN + HCl \rightleftharpoons HCN + NaCl$$

- početna točka
  - [OH$^-$] odnosno pOH otopine računa se iz analitičke koncentracije NaCN i konstante ravnoteže za hidrolizu konjugirane baze:

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{c_{NaCN}}$$

$$[\mathrm{OH^-}] = \sqrt{K_\mathrm{b} c_\mathrm{NaCN}} = \sqrt{1{,}61 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}0500} = 8{,}97 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(\frac{4{,}88 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 3{,}04$$

$$\mathrm{pH} = 14{,}00 - \mathrm{pOH} = 10{,}95$$

- pH nakon dodatka 10,00 $\mathrm{cm^3}$ HCl

  - dodatkom kiseline nastaje pufer sastava

$$c_\mathrm{NaCN} = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0500 - 10{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = 0{,}0250\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$c_\mathrm{HCN} = \frac{10{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 10{,}00} = 0{,}0167\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

- uzimajući u obzir aproksimacije $[HCN] \approx c_{HCN}$ i $[CN^-] \approx c_{NaCN}$, ove se vrijednosti mogu uvrstiti u izraz za K_a:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$6{,}2 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}} = \frac{[H_3O^+] \cdot 2{,}50 \cdot 10^{-2}}{1{,}67 \cdot 10^{-2}}$$

- na taj način dobiva se pH otopine:

$$[H_3O^+] = 4{,}14 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = 9{,}38$$

- pH u točki ekvivalencije

  - nakon dodatka 25,00 cm^3 HCl, dominantna vrsta u otopini je slaba kiselina HCN, čija analitička koncentracija iznosi:

$$c_{\mathrm{HCN}} = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}1000}{50{,}00 + 25{,}00} = 0{,}0333\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

  - stoga se pH računa iz konstante disocijacije K_a:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \sqrt{K_a c_{\mathrm{HCN}}} = \sqrt{6{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}0333} = 4{,}55 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pH} = 5{,}34$$

otopina je kisela

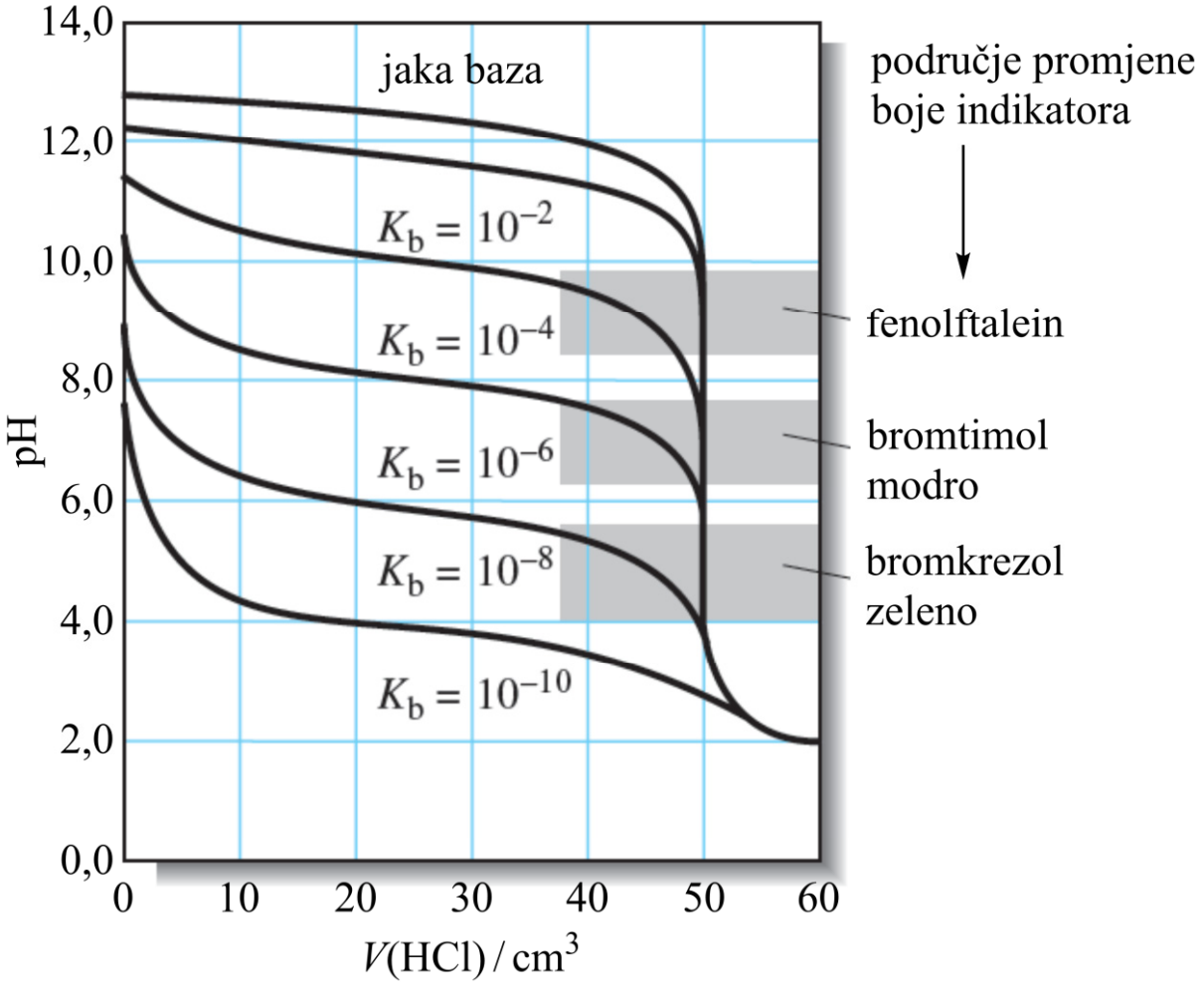
- pH nakon dodatka 26,00 cm^3 HCl
  - nakon točke ekvivalencije suvišak HCl potiskuje disocijaciju HCN

$$[H_3O^+] \approx c_{HCl} = \frac{26{,}00 \cdot 0{,}1000 - 50{,}00 \cdot 0{,}0500}{50{,}00 + 26{,}00} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

  - što odgovara pH vrijednosti:

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{1{,}32 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 2{,}88$$

  - titracijska krivulja nakon točke ekvivalencije jednaka je krivulji za titraciju jake baze jakom kiselinom



Utjecaj jakosti baze na oblik titracijske krivulje
($c_{HCl} = c_{B:} = 0{,}1000$ mol dm^{-3}, $V_{B:} = 50{,}00$ cm^3)

UTJECAJ pH NA SASTAV OTOPINA PUFERA

- ovisnost koncentracija slabe kiseline ili baze o pH prikazuje se pomoću **alfa vrijednosti**

$$\alpha_o = \frac{[HA]}{c_{uk}} \qquad \alpha_1 = \frac{[A^-]}{c_{uk}}$$

- c_{uk} – zbroj analitičkih koncentracija slabe kiseline HA i njezine soli NaA:

$$c_{uk} = c_{HA} + c_{NaA}$$

- zbroj svih alfa vrijednosti jednak je 1:

$$\alpha_o + \alpha_1 = 1$$

- ovisnost vrijednosti α_o odnosno α_1 o $[H_3O^+]$ i K_a može se dobiti preuređenjem izraza za konstantu disocijacije:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad [A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H_3O^+]}$$

- uzimajući u obzir aproksimacije $[HA] \approx c_{HA}$ i $[A^-] \approx c_{NaA}$, izraz za c_{uk} se može pisati kao:

$$c_{uk} = [HA] + [A^-]$$

- kombinacijom prethodnih jednadžbi dobivamo:

$$c_{uk} = [HA] + \frac{K_a[HA]}{[H_3O^+]} = [HA]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{[H_3O^+]}\right)$$

- sređivanjem se dobiva izraz za α_o:

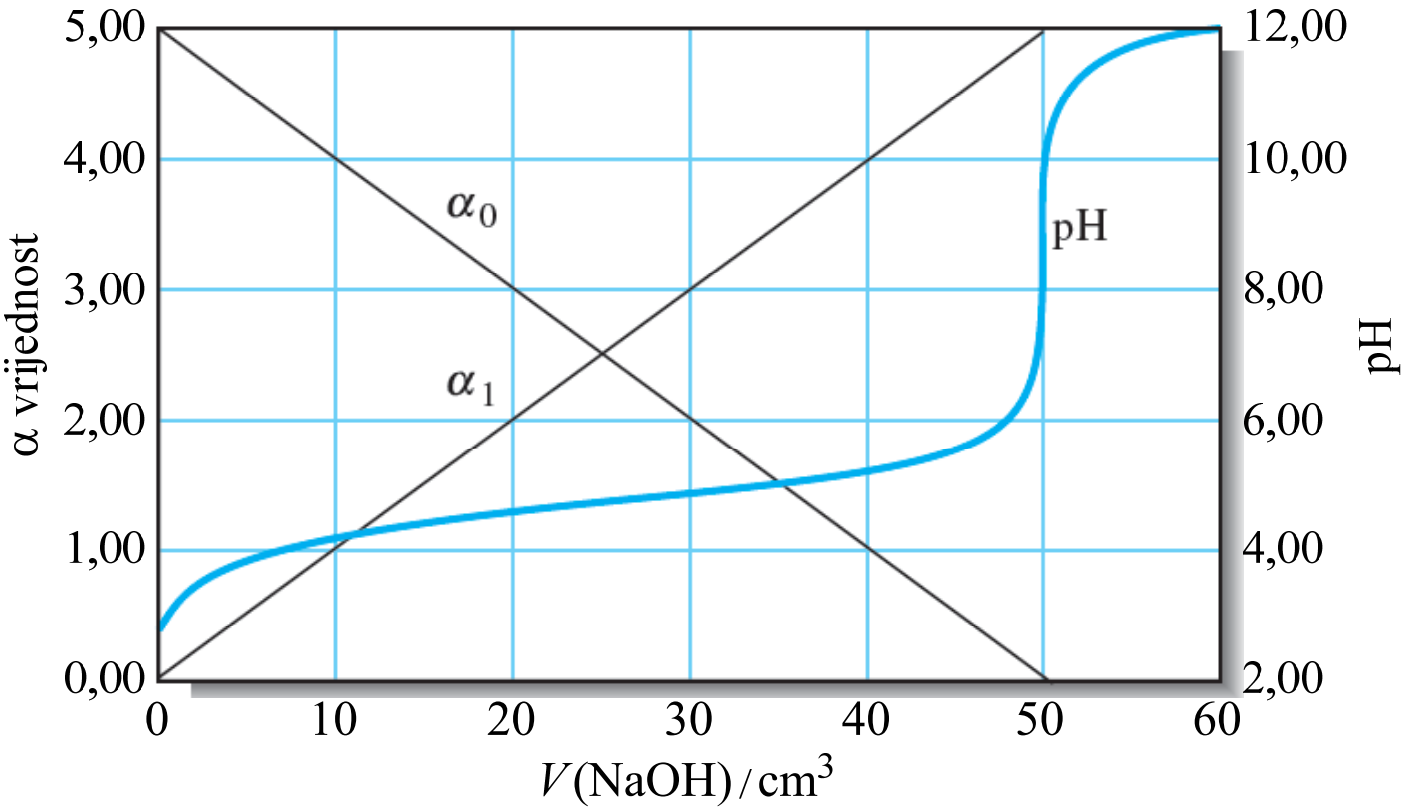
$$\alpha_o = \frac{[HA]}{c_{uk}} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

- na sličan način izvodi se jednadžba za α_1:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad [HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_a}$$

$$c_{uk} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_a} + [A^-] = [A^-]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a}\right)$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{c_{uk}} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$



Promjene relativnih količina HOAc (α_o) i OAc^- (α_1) tijekom titracije 50,00 cm^3 octene kiseline s NaOH ($c_{HOAc} = c_{NaOH} = 0{,}1000$ mol dm^{-3}). Plava linija prikazuje titracijsku krivulju za ovaj sustav.

TITRACIJSKE KRIVULJE ZA POLIFUNKCIJSKE KISELINE

- polifunkcijske kiseline odnosno baze – imaju dvije ili više funkcijskih skupina koje otpuštaju odnosno primaju protone
- disocijacija difunkcijske (diprotične) kiseline H_2A u vodi opisuje se s dvije ravnoteže:

$$H_2A + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HA^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

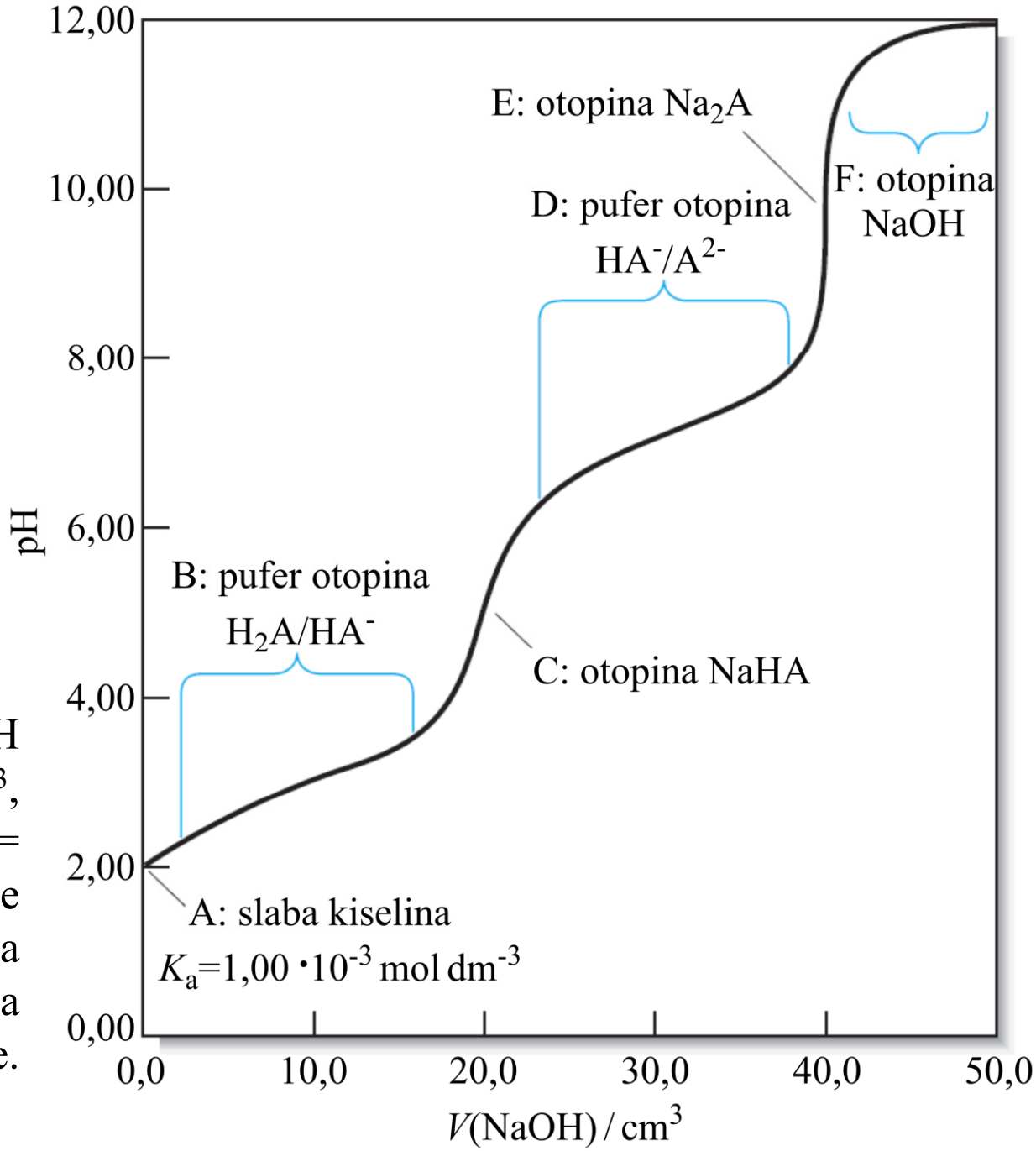
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

- neutralizaciju H_2A s NaOH prikazuju sljedeće jednadžbe:

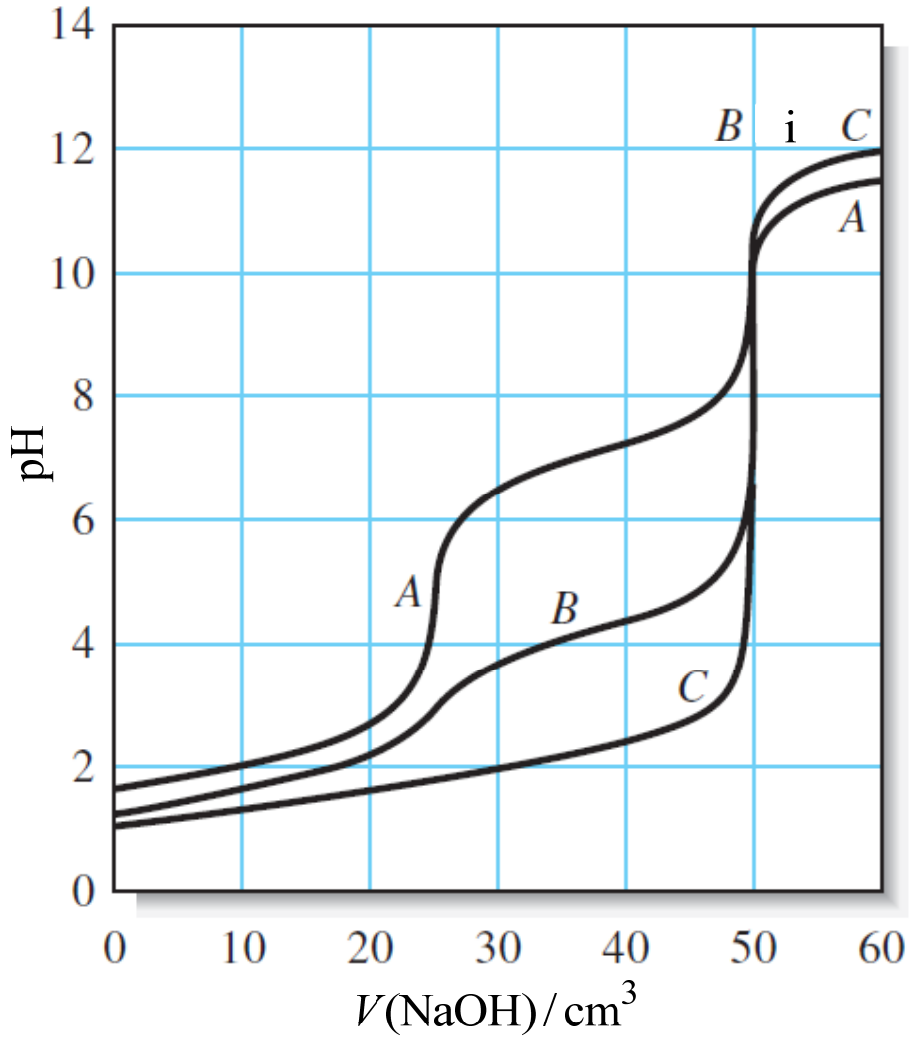
$$H_2A + NaOH \rightleftharpoons NaHA + H_2O$$

$$NaHA + NaOH \rightleftharpoons Na_2A + H_2O$$

Titracija 20,00 cm^3 H_2A s NaOH ($c_{H_2A} = c_{NaOH} = 0{,}100$ mol dm^{-3}, $K_1 = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}; $K_2 = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ mol dm^{-3}. Prikazane su metode računanja pH za nekoliko točaka i područja titracijske krivulje.



- polifunkcijske kiseline imaju višestruke završne točke titracije samo ako se konstante disocijacije dovoljno razlikuju



Titracijske krivulje za polifunkcijske kiseline s različitim konstantama disocijacije: A) H_3PO_4; B) HOOCCOOH; C) H_2SO_4. Koncentracije svih kiselina i NaOH iznose 0,100 mol dm^{-3}.

TITRACIJSKE KRIVULJE ZA POLIFUNKCIJSKE BAZE

- disocijacija difunkcijske baze A^{2-} u vodi (hidroliza) opisuje se s dvije ravnoteže:

$$A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \qquad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]}$$

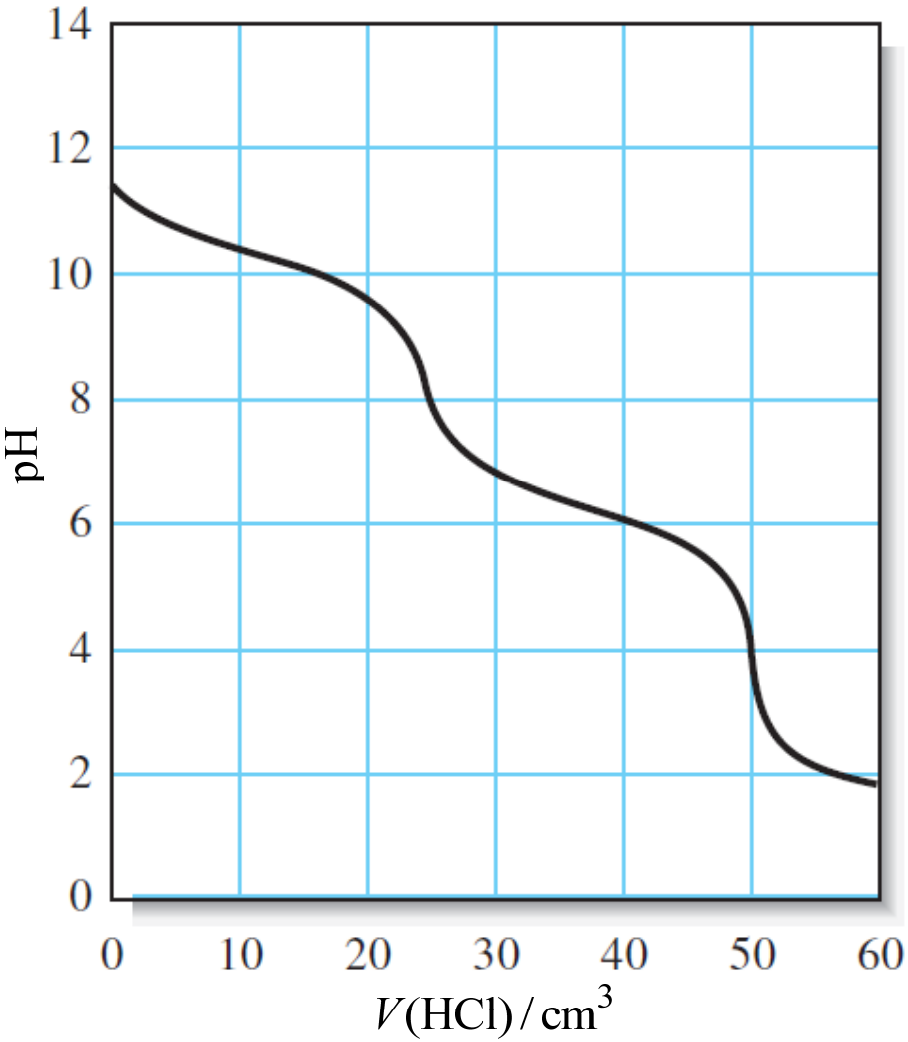
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \qquad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]}$$

- reakcije neutralizacije A^{2-} s HCl mogu se prikazati sljedećim jednadžbama:

$$A^{2-} + HCl \rightleftharpoons HA^- + Cl^-$$

$$HA^- + HCl \rightleftharpoons H_2A + Cl^-$$

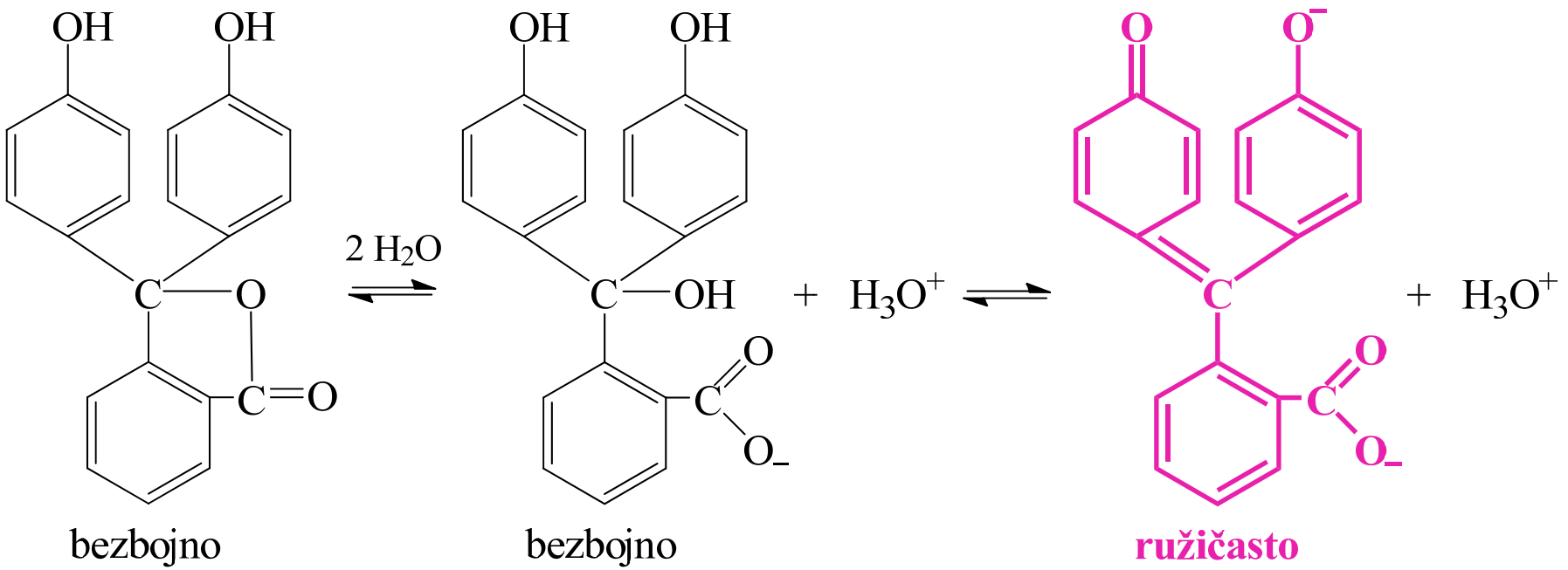
- polifunkcijske baze imaju višestruke završne točke titracije samo ako se konstante disocijacije (hidrolize) dovoljno razlikuju



Krivulja za titraciju 25,00 cm^3 Na_2CO_3 s HCl. Koncentracije kiseline i baze iznose 0,100 mol dm^{-3}.

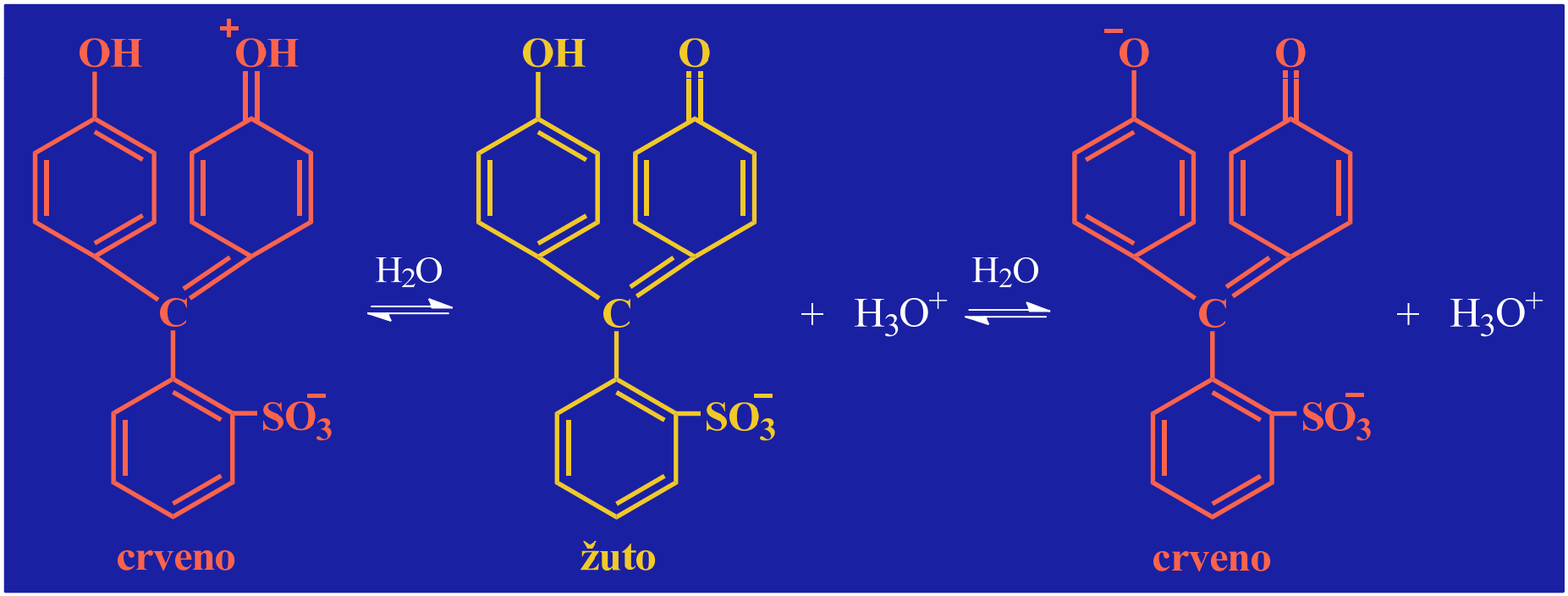
INDIKATORI ZA NEUTRALIZACIJSKE TITRACIJE

- ftaleinski indikatori
  - bezbojni u umjereno kiselim, a različito obojeni u bazičnim otopinama
  - najpoznatiji fenolftalein – ružičasta boja se pojavljuje približno u pH području od 8,0 do 8,2



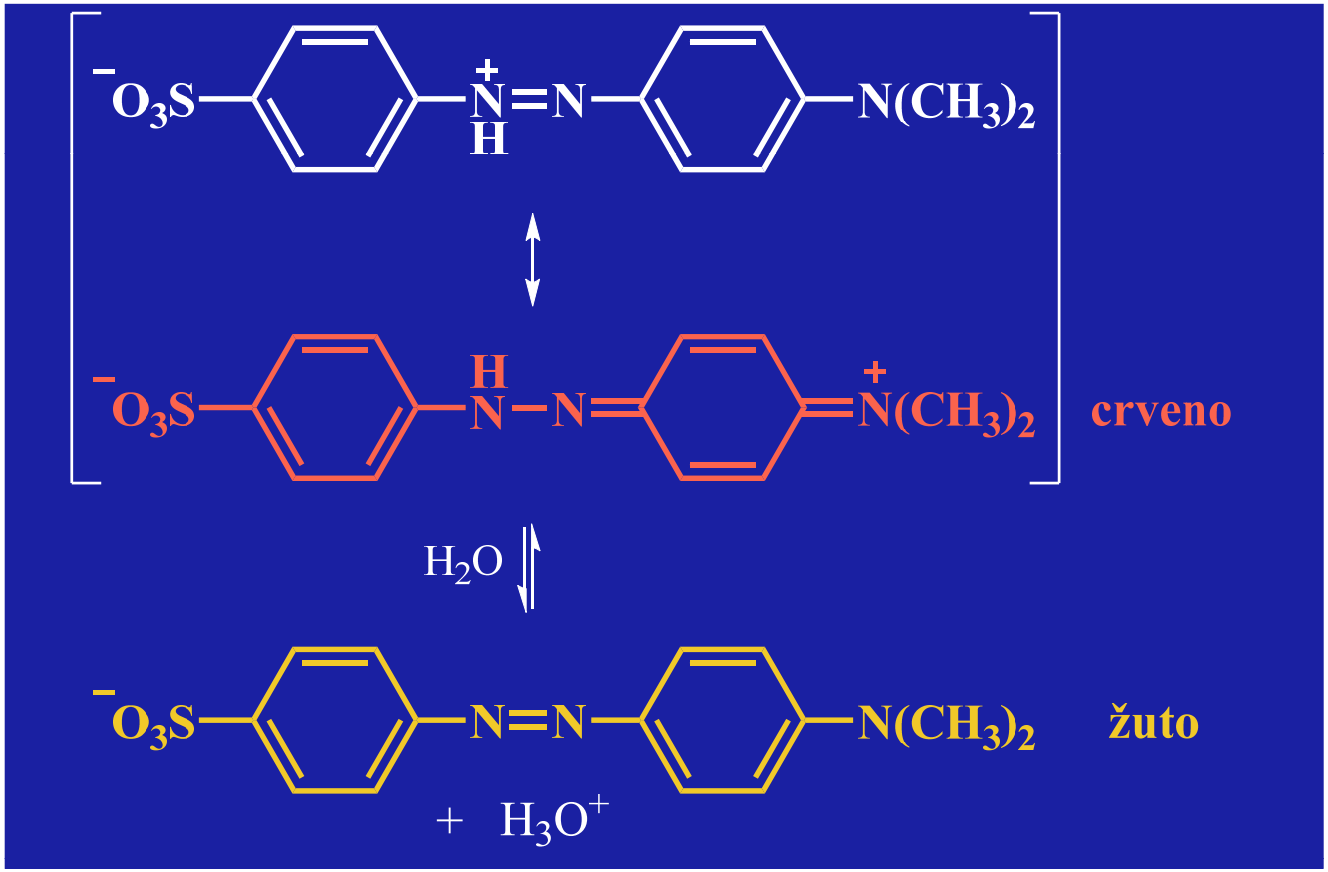
Strukture i promjena boje indikatora fenolftaleina

- sulfonftaleinski indikatori
  - većinom imaju dva područja promjene boje: jedno u slabo kiselim, a drugo u neutralnim ili slabo bazičnim otopinama
  - najpoznatiji fenolsulfonftalein ili fenol crveno



Strukture i promjene boje indikatora fenol crveno

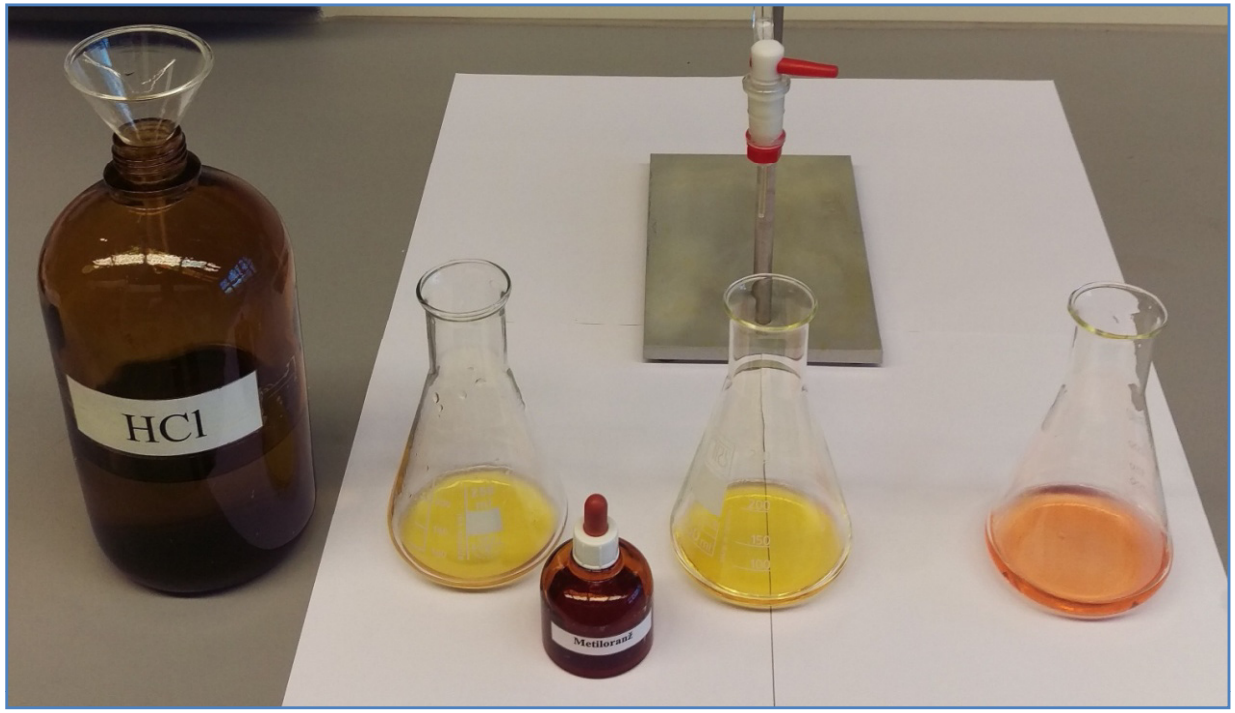
- azo indikatori
  - područje promjene boje u kiselom području, povećanjem pH mijenjaju boju iz crvene u žutu
  - najpoznatiji metil oranž i metil crveno



Strukture i promjene boje indikatora metil oranža

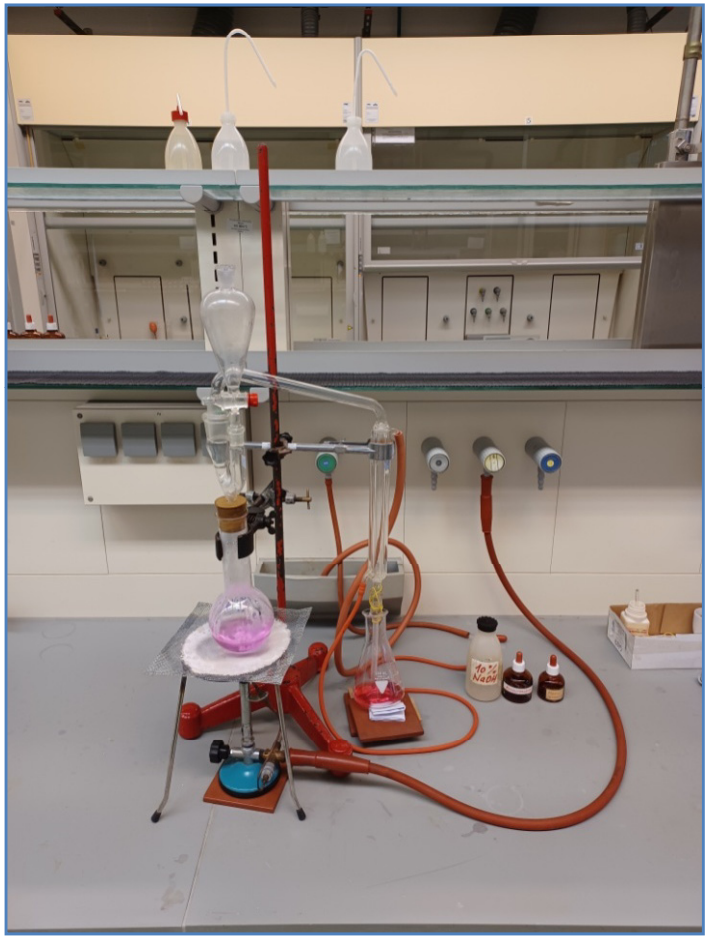
PRIMJENA NEUTRALIZACIJSKIH TITRACIJA

- standardizacija kiselina
  - titracijom odvagane količine primarnog standarda kiselinom čija se koncentracija određuje
  - kao primarni standard najčešće se koristi natrijev karbonat, a kao indikator metil oranž



Postupak standardizacije klorovodične kiseline

- određivanje dušika po Kjeldahlu



Aparatura za određivanje dušika po Kjeldahlu

