

Računalniška simulacija titracij kislin in baz

Pri titracijah kislin splošne formule H_nA z močno bazo, najlažje izračunamo titracijsko krivuljo tako, da postopamo *obratno* kot to običajno počnemo pri izračunu pH, kjer za dan volumen dodanega titranta izračunamo ali izmerimo pH. Koncentracije H_3O^+ ionov namreč praviloma ne moremo izraziti eksplicitno za poljuben volumen dodane baze V_b , medtem ko tega lahko izrazimo kot funkcijo pH: $V_b = f([H_3O^+])$. Oglejmo si to na primeru titracije V_a mL enoprotonske šibke kisline HA koncentracije C_a , z NaOH koncentracije C_b po reakciji:



Titracijsko krivuljo najlažje opišemo z enačbo za električno nevtralnost:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (2)$$

Koncentracija Na^+ ionov je med titracijo sorazmerna množini dodane baze:

$$[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}, \quad (3)$$

koncentracijo nastale baze A^- pa izrazimo s pomočjo masne bilance in izraza za ravnotežno konstanto disociacije kisline K_a kot funkcijo pH:

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

Iz gornjega izraza vidimo, da je ravnotežna koncentracija A^- , oz. njen delež α_A , odvisen od pH raztopine:

$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]}; \quad [A^-] = \alpha_A C_{HA} = \frac{\alpha_A C_a V_a}{V_a + V_b}. \quad (4)$$

S tem dobi izraz za električno nevtralnost (2), obliko:

$$\frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + [H_3O^+] = \frac{\alpha_A C_a V_a}{V_a + V_b} + [OH^-]. \quad (5)$$

Iz te enačbe lahko izrazimo V_b kot funkcijo koncentracije H_3O^+ ionov:

$$V_b = \frac{V_a (C_a \alpha_A - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}. \quad (6)$$

Na podoben način lahko iz enačbe (5) izračunamo molski količnik n_b/n_a , ki nam pove, kakšen delež kisline je nevtraliziran¹:

$$\Phi = \frac{n_b}{n_a} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a}. \quad (7)$$

¹ Parameter Φ imenujemo tudi delež titracije in ima vrednost 0 v začetku titracije ($V_b=0$), 0,5 pri polovici ($V_b=V_e/2$) in vrednost 1,0 v ekvivalentni točki ($V_b=V_e$).

Če v ta namen preuredimo enačbo (5), ga lahko izračunamo iz enačbe:

$$\Phi = \frac{C_b(C_a \alpha_A - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{C_a(C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}. \quad (8)$$

Enačbi (6) in (8) omogočata enostaven izračun titracijske krivulje saj za *poljubno koncentracijo* H_3O^+ ionov oz. pH, dajeta *volumen titranta*, ki je potreben za vzpostavitev takega pH v raztopini. V tem primeru lahko zelo hitro in enostavno izpeljemo titracijsko krivuljo s pomočjo preprostega računalniškega programa ali z uporabo preglednic (npr. MS Excel). Prednost takega »obrnjenega« izračuna je predvsem v tem, da lahko vnaprej določimo želen prirastek pH na titracijski krivulji (korak neodvisne spremenljivke), program pa nam potem izračuna pripadajoči V_b ali Φ . Seveda pa moramo pri izbiri začetnih in končnih vrednosti uporabiti znanje kemije, saj npr. kisline, ki ima začetni pH 3,5 ne moremo titrirati od pH 2 naprej, ker nam v tem primeru izračun odgovarjajočega V_b iz gornjih enačb da negativno vrednost. Podobno je s končnim pH, ki ne more biti višji, kot to dopušča koncentracija titranta.

Izračun V_b ali Φ ponazorimo s primerom titracije 20 mL 0,100 M očetne kisline z 0,200 M raztopino NaOH. Titracijsko krivuljo izračunajmo s pomočjo Excelove preglednice; podatki ki jih potrebujemo za izračun enačbe (6) ali (8) so naslednji:

$$\begin{aligned} C_a &= 0,1 & K_w &= 1 \times 10^{-14} \\ V_a &= 20 & [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-\text{pH}} \\ C_b &= 0,2 & [\text{OH}^-] &= K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w \times 10^{\text{pH}} = 10^{\text{pH}-14} \\ K_a &= 1,75 \times 10^{-5} & \alpha_A &= \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]} \end{aligned}$$

Podatke in izraze vstavimo v posamezne stolpice predglednice tako, da v zadnji koloni dobimo V_b ali Φ za vsak pH, ki ga vstavimo v kolono C. Če na osnovi kolon C in G izrišemo graf, nam ta predstavlja titracijsko krivuljo, kot to prikazuje spodnja slika 1.

Za proučevanje vpliva posameznih parametrov na titracijsko krivuljo spreminjamo npr. C_a , K_a , C_b in na grafu opazujemo spremembe v "živo". Podobno lahko variramo pH in raziskujemo posamezne dele krivulje. Seveda pa mora biti pH ustrezen, kajti v nasprotnem dobimo nesmiseln rezultat, to je negativno vrednost za V_b .

Podobne enačbe lahko izpeljemo tudi za izračun večprotičnih kislin ali baz, izrazi za izračun V_b in Φ pa so za nekatere primere podani v tabeli 2.

Tabela 1. Prikaz izračuna titracijske krivulje s pomočjo preglednice v Excelu

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Simulacija titracije 0,1 M očetne kisline z 0,2 M NaOH							
2								
3	Ca =	0,1	pH	H+	OH-	alfa	Vb (mL)	Phi
4	Va =	20	3	1,00E-03	1,00E-11	0,017	0,072	0,007
5	Cb =	0,2	3,5	3,16E-04	3,16E-11	0,052	0,492	0,049
6	Ka =	1,75E-05	4	1,00E-04	1,00E-10	0,149	1,479	0,148
7	Kw =	1,00E-14	4,2	6,31E-05	1,58E-10	0,217	2,164	0,216
8			4,4	3,98E-05	2,51E-10	0,305	3,049	0,305
9			4,6	2,51E-05	3,98E-10	0,411	4,103	0,410
10			4,75	1,78E-05	5,62E-10	0,496	4,958	0,496
11			5	1,00E-05	1,00E-09	0,636	6,362	0,636
12			5,5	3,16E-06	3,16E-09	0,847	8,469	0,847
13			6	1,00E-06	1,00E-08	0,946	9,459	0,946
14			6,5	3,16E-07	3,16E-08	0,982	9,822	0,982
15			7	1,00E-07	1,00E-07	0,994	9,943	0,994
16			7,5	3,16E-08	3,16E-07	0,998	9,982	0,998
17			8	1,00E-08	1,00E-06	0,999	9,994	0,999
18			8,5	3,16E-09	3,16E-06	1,000	9,999	1,000
19			9	1,00E-09	1,00E-05	1,000	10,001	1,000
20			9,5	3,16E-10	3,16E-05	1,000	10,005	1,000
21			10	1,00E-10	1,00E-04	1,000	10,015	1,001
22			11	1,00E-11	1,00E-03	1,000	10,151	1,015
23			11,5	3,16E-12	3,16E-03	1,000	10,482	1,048
24			12	1,00E-12	1,00E-02	1,000	11,579	1,158
25								
26				D4 = 10^-C4				
27				E4 = 10^(C4-14)				
28				F4 = \$B\$6/(\$B\$6+D4)				
29				G4 = \$B\$4*(\$B\$3*F4-D4+E4)/(\$B\$5+D4-E4)				
30				H4 = (\$B\$5*(\$B\$3*F4-D4+E4))/(B\$3*(B\$5+D4-E4))				

Slika 1. Titracijska krivulja (X os kolona C, Y os: kolona G)

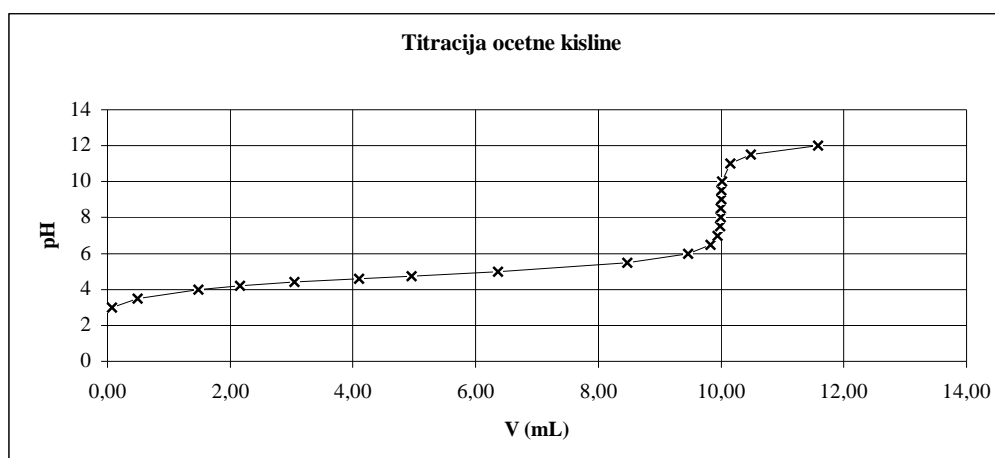


Tabela 2. Enačbe za izračun titracijskih krivulj kislin z močno bazo

<p style="text-align: center;">Močna kislina</p> $V_b = \frac{V_a (C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$ $\Phi = \frac{C_b (C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{C_a (C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$	<p style="text-align: center;">Dvoprotonska šibka kislina H₂A</p> $V_b = \frac{V_a (C_a (\alpha_1 + 2\alpha_2) - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$ $\Phi = \frac{C_b (C_a (\alpha_1 + 2\alpha_2) - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{C_a (C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$
<p style="text-align: center;">Mešanica močne kisline HX in šibke kisline HA</p> $V_b = \frac{V_a (C_{\text{HX}} + \alpha_A C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$ $\alpha_A = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$	$\alpha_1 = \frac{K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} K_{a2}}$ $\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} K_{a2}}$

Opomba: Pri titracijah baz z močno kislino izrazimo iz gornjih enačb V_a oz. recipročno vrednost Φ ($\Phi' = C_a V_a / C_b V_b$).