

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Poslijediplomski znanstveni studij**

Kiselo-bazne titracije u sustavu slaba kiselina-jaka baza

Seminarski rad

Ante Prkić

Matični broj 111-D-IK

Zagreb, studeni 2009.

SADRŽAJ

SADRŽAJ	2
1. UVOD	3
2. TITRACIJA SLABE KISELINE JAKOM BAZOM	4
2.1. HENDERSON-HASSELBACHOVA JEDNADŽBA	4
2.2. JEDNADŽBA 2	5
2.3. USPOREDBA HENDERSON-HASSELBACHOVE JEDNADŽBE	7
I JEDNADŽBE 2	7
2.4. USPOREDBA RJEŠENJA DOBIVENIH KORIŠTENJEM IZRAZA <i>FindRoot</i> I <i>Solve</i> ...	9
2.5. USPOREDBA «IDEALNOSTI» OTOPINA	12
3. ZAKLJUČAK	14
4. LITERATURA	15

1. UVOD

Kiselo-bazna titracija je postupak unošenja standardne otopine titranta (reagens), jake baze ili jake kiseline, poznate koncentracije u otopinu analita (slabe ili jake kiseline, odnosno baze, ovisno što je titrant) nepoznate koncentracije. S obzirom na utrošak titranta i volumen otopine analita te koncentraciju titranta, moguće je izračunati množinu ili masu analita korištenjem sljedećih izraza, odnosno njihovom kombinacijom:

$$c_{\text{titranta}} \cdot V_{\text{titranta}} = c_{\text{analita}} \cdot V_{\text{analita}}$$

$$n = c \cdot V$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m_{\text{analita}} = c_{\text{titranta}} \cdot V_{\text{titranta}} \cdot M_{\text{analita}}$$

gdje su:

- c – koncentracija (mol L^{-1})
- V – volumen (L)
- n – množina (mol)
- m – masa (g)
- M – molarna masa (g mol^{-1})

Tijek kiselo-bazne titracije, osim mjerenjem koncentracije hidronijevih iona (H_3O^+ ili radi jednostavnosti H^+) tijekom titracije, moguće je i teoretski pratiti. Teorijsko praćanje tjeka titracije se zasniva na računanju množine zaostalih hidronijevih iona do točke ekvivalencije (točka u kojoj su stehiometrijski izjednačene množine analita i titranta) te na suvišku dodane baze ili kiseline nakon točke ekvivalencije.

Od svih kiselo-baznih titracija su najzanimljivije one u kojima se kao analit javlja slaba kiselina a titrant je jaka baza i o tom problemu bit će detaljnije raspravljeno u ovom seminarskom radu. Također ćemo usporediti vrijednosti rješenja naše jednadžbe (u tekstu nazvane jednadžba 2) s vrijednostima koja se dobiju korištenjem Henderson-Hasselbachove jednadžbe u području prije točke ekvivalencije.

2. TITRACIJA SLABE KISELINE JAKOM BAZOM

2.1. HENDERSON-HASSELBACHOVA JEDNADŽBA

Prvi teoretski pristup ovom problemu bio je početkom 20. stoljeća kada je Lawrence Joseph Henderson napisao izraz kojim je povezo koncentraciju neke slabe kiseline i njene konjugirane baze. Nakon 10 godina Karl Albert Hasselbach je napisao Hendersonovu jednadžbu u logaritamskom obliku u kojemu se zadržala do današnjih dana:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

gdje su:

- $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, koncentracija hidronijevih iona
- $\text{p}K_a = -\log K_a$, konstanta disocijacije kiseline
- $[\text{A}^-]$ – koncentracija konjugirane baze slabe kiseline
- $[\text{HA}]$ – koncentracija slabe kiseline

Henderson-Hasselbachova jednadžba ima 2 velika ograničenja jer pretpostavlja da će omjer koncentracije slabe kiseline i njene konjugirane baze uvijek biti konstantan što nije slučaj. Omjer bi bio konstantan da ne dolazi do hidrolize baze i autoprotolize vode, a što su autori zanemarili. Unatoč svojim ograničenjima Henderson-Hasselbachova jednadžba se i danas koristi u pripremi puferskih otopina, ali se za postizanje željene pH vrijednosti koristi pH-metar i pH se «namješta» dodatkom jake baze ili jake kiseline ovisno o tomu je li pH veći ili manji od željenog.

Henderson-Hasselbachova jednadžba nije prikladna za korištenje u kiselo-baznim titracijama u sustavu slaba kiselina-jaka baza jer nakon početka titracije, nekoliko vrijednosti ima niže vrijednosti pH od početne otopine kiseline što je nemoguće jer svaki dodatak baze vodi povećanju pH vrijednosti u otopini.

2.2. JEDNADŽBA 2

Jednadžba 2 predstavlja jednadžbu u kojoj su uzeti u obzir disocijacija vode kao i disocijacija nastale soli. Njen općeniti oblik glasi:

$$[\text{H}^+]^2 (V_a + V_b)A - [\text{H}^+] (V_a c_a B - V_b c_b A) - K_w (V_a + V_b)A = 0 \quad (2)$$

gdje je:

- c_a – koncentracija analita
- $[\text{H}^+]$ – koncentracija hidronijevih iona
- c_b – koncentracija titranta
- V_a – volumen analita
- V_b – volumen titranta
- $A = [\text{H}^+]^n + K_{a1}[\text{H}^+]^{n-1} + K_{a1} K_{a2}[\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_{a1} K_{a2} \dots K_{an}$
- $B = K_{a1}[\text{H}^+]^{n-1} + K_{a1} K_{a2}[\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_{a1} K_{a2} \dots K_{an} [\text{H}^+]$
- n – broj titrabilnih hidronijevih iona
- K_w – konstanta disocijacije vode, pri 25°C, $K_w = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$
- K_{ai} – ($i = 1 \dots n$) konstanta disocijacije kiseline

Za slučaj kada u titraciji sudjeluje slaba kiselina s jednim titrabilnim ($n = 1$) hidronijevim ionom, jednadžba 2 imat će sljedeći oblik:

$$[\text{H}^+]^3 (V_a + V_b) + [\text{H}^+]^2 [K_a (V_a + V_b) + V_b c_b] - [\text{H}^+] [V_b c_b K_a - V_a c_a K_a - K_w (V_a + V_b)] - K_w K_a (V_a + V_b) = 0$$

Budući da se u jednadžbi 2 mijenja vrijednost V_b (volumen titranta), a sve ostale vrijednosti su unaprijed zadane V_a (volumen analita), c_a (koncentracija analita) i c_b (koncentracija titranta) ili su konstante (K_w i K_a), za svaku promjenu vrijednosti V_b u određenom rasponu, dobit će familija polinoma 3. stupnja koji se rješavaju korištenjem matematičkog paketa *Mathematica* 7.

Budući da je za sve kemijske ravnoteže, ispravnije uvrštavati aktivitet, dobit će se sljedeći oblik jednadžbe 2:

$$a = [\text{H}^+] \cdot f$$

gdje je:

- a – aktivitet
- f – koeficijent aktiviteta

$$a^3(V_a + V_b) + a^2 f [K_a(V_a + V_b) + V_b c_b] - a f^2 [V_b c_b K_a - V_a c_a K_a - K_w(V_a + V_b)] - K_w K_a f^3 (V_a + V_b) = 0$$

(3)

Budući da su jednačbe 2 i 3 za monoprotosku slabu kiselinu polinomi 3. stupnja, za njihovo je rješavanje korišten matematički paket *Mathematica 7*. *Mathematica 7* je također iskorištena za računanje svih koeficijenta (u primjeru označeni kao i, j, k i l , i je koeficijent uz kubni član, j uz kvadratni član polinoma...) polinoma 3. stupnja jer je za svaki dodani volumen promijenjena vrijednost svakog koeficijenta uz korištenje sljedećeg algoritma:

```
d:=Block[{i,j,k,l},Table[{i=100+V,j=(100+V)*1.8*10^-4+V*0.1,
k=V*0.1*1.8*10^-4-100*0.1*1.8*10^-4-1.0*10^-14*(100+V),
l=1.8*10^-4*1.0*10^-14*(100+V)},{V,0,99}]];
f:={x^3,x^2,x,1}
Rjesenja:=Solve[#==0,x]&/@(d.f1)
RjesenjaBezIkseva=x/.Rjesenja
```

2.3. USPOREDBA HENDERSON-HASSELBACHOVE JEDNADŽBE

I JEDNADŽBE 2

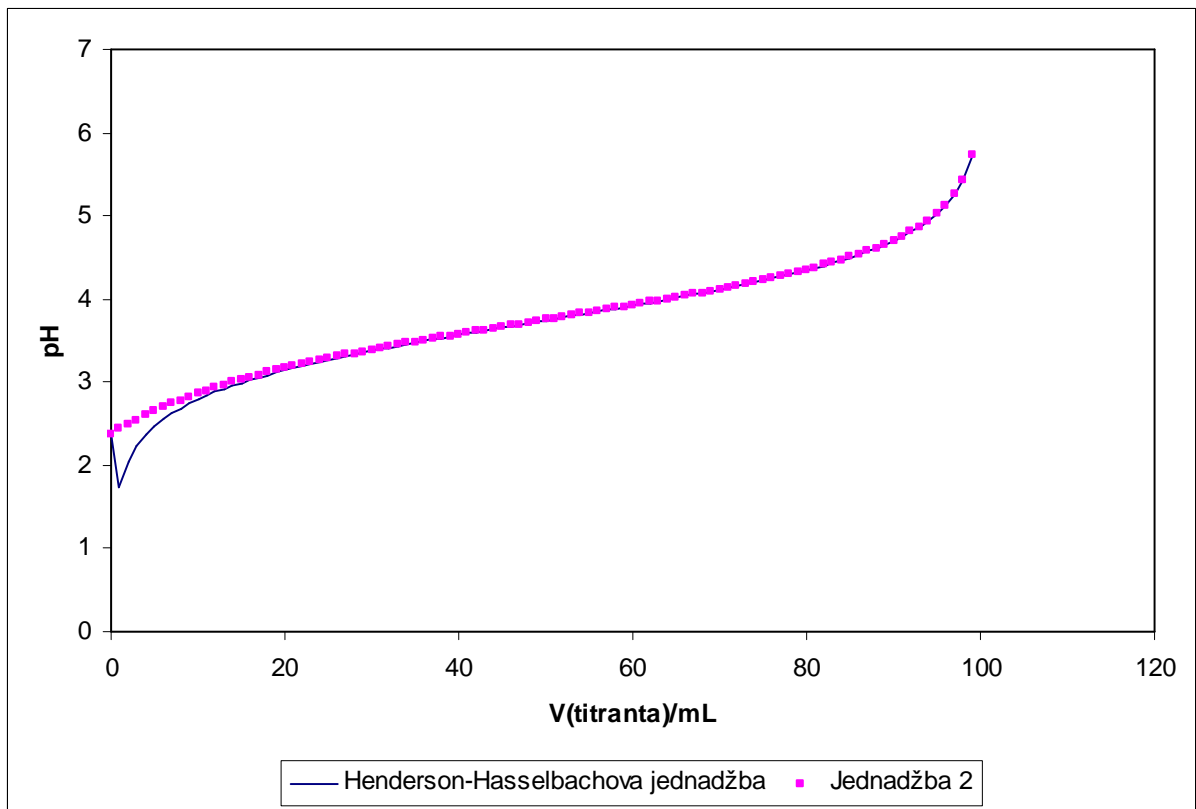
U tablici 1 dano je nekoliko rješenja koja se dobiju rješavanjem ovih dviju jednadžbi.

Tablica 1. Usporedba rješenja dobivenih rješavanjem (1) Henderson-Hasselbachove i (2) jednadžbe 2.

Radi lakše usporedbe $[H^+]$ je izražen kao pH ($pH = -\log[H^+]$). U računu se korišteni podatci za mravlju kiselinu ($HCOOH$), $c_a = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$; $V_a = 100 \text{ mL}$, $c_b = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Volumen	$[H^+]$ dobivena rješavanjem jednadžbi	
	(1)	(2)
0	2,372364	2,381576
1	1,749092	2,437003
2	2,054531	2,491636
3	2,235077	2,544896
4	2,364516	2,596345
5	2,465974	2,645701
10	2,790485	2,859363
25	3,267606	3,282582
50	3,744727	3,766594
75	4,221849	4,224271
95	5,023481	5,025167
96	5,124939	5,126598
97	5,254378	5,256012
98	5,434924	5,436533
99	5,740363	5,741952

Može se uočiti (tablica 1) da se na početku titracije pH računano po Henderson-Hasselbachovoj jednadžbi smanjuje i smanjenje nije kratkotrajno, već je potrebno dodati 5 puta titrant da pH počne rasti, a što je anomalna pojava. Poslije se porast pH vrijednosti ujednačava s vrijednostima dobivenim rješavanjem jednadžbe 2, ali ipak je po iznosu nešto manji. Sve navedeno se može grafički prikazati na slici 1. Radi jasnoće na slici 1. vrijednosti pH koje se dobiju rješavanjem Henderson-Hasselbachove jednadžbe prikazana su glatkom crtom.



Slika 1. Grafički prikaz usporedbe rješenja dobivenih rješavanjem (1) Henderson-Hasselbachove, (2) jednadžbe 2.

2.4. USPOREDBA RJEŠENJA DOBIVENIH KORIŠTENJEM IZRAZA *FindRoot* I *Solve*

Budući da se za demonstraciju jednadžbe 2 koriste podatci za monoprotičnu kiselinu te se dobije polinom 3. stupnja potrebno je provjeriti ispravnost rješenja. Iz trojki koje su predstavljale rješenja polinoma 3. stupnja odabirano je najveće rješenje jer od tri rješenja, jedno je bilo negativno (zabranjen iznos), drugo je bilo po iznosu blisko nuli (nevjerojatan iznos) i ostajalo je samo treće rješenje kao logičan izbor. Ako bismo koristili jednadžbu 2 za računanje vrijednosti koncentracije hidronijevih iona za neku diprotičnu kiselinu, dobili bismo polinom 4. stupnja s četiri moguća rješenja. Analiza svakog pojedinog rješenja bi oduzela mnogo vremena, ali se ovaj problem može riješiti korištenjem naredbe *FindRoot*.

Za potrebe uspoređivanja rješenja koja se dobiju korištenjem naredbi *FindRoot* i *Solve*, za početno rješenje koje će koristiti naredba *FindRoot*, odabran je modificirani oblik Henderson-Hasselbachove jednadžbe koji glasi:

$$[H^+]^2 (V_a + V_b) + [H^+] [K_a (V_a + V_b) + V_b c_b] - K_a (V_a c_a - V_b c_b) = 0$$

Budući da se u ovoj jednadžbi mijenja vrijednost V_b (volumen titranta), a sve ostale vrijednosti su unaprijed zadane V_a (volumen analita), c_a (koncentracija analita) i c_b (koncentracija titranta) ili su konstante (K_w i K_a), za svaku promjenu vrijednosti V_b u određenom rasponu, dobit će familija polinoma 2. stupnja koji se rješavaju korištenjem matematičkog paketa *Mathematica 7*.

Ova familija kvadratnih jednadžbi riješena je u matematičkom paketu *Mathematica 7* korištenjem sljedećeg algoritma:

```
c:=Block[{i,j,k},Table[{i=100+V, j=1.8*10^-4*(100+V)+0.1*V, k=-1.8*10^-4*(100*0.1-V*0.1)},{V,0,99}]];
p=c.{x^2,x,1}
Rjesenja:=Solve[#==0,x]&/@p
RjesenjaBezIkseva=x/.Rjesenja
```

Potom je uzeto pozitivno rješenje (negativno nije dozvoljeno) i uvršteno u sljedeći algoritam:

```
r:=Block[{i,j,k,l},Table[{i=100+V, j=(100+V)*1.8*10^-4+V*0.1, k=V*0.1*1.8*10^-4-100*0.1*1.8*10^-4-1.0*10^-14*(100+V), l=1.8*10^-4*1.0*10^-14*(100+V)},{V,0,99}]];
f1:={x^3,x^2,x,1}
Rjesenja2:=FindRoot[#==0,{x,0.0041535951739062014`}]&/@(r.f1)
```

RjesenjaBezIkseva2=x/.Rjesenja2

Rješenja dobivena ovim algoritmom su potom prebačena u *Excellovu* datoteku da je lakše grafički i tablično usporediti rješenja dobivena korištenjem naredbi *FindRoot* i *Solve*. U idealnom slučaju, rješenja dobivena korištenjem naredbi *FindRoot* i *Solve* bi trebala biti jednaka, a bila bi prihvatljiva i mala razlika koja bi bila na trećem ili četvrtom decimalnom mjestu jer uređaji kojima se mjeri koncentracija hidronijevih iona imaju točnost od $\pm 0,001$ pH jedinicu.

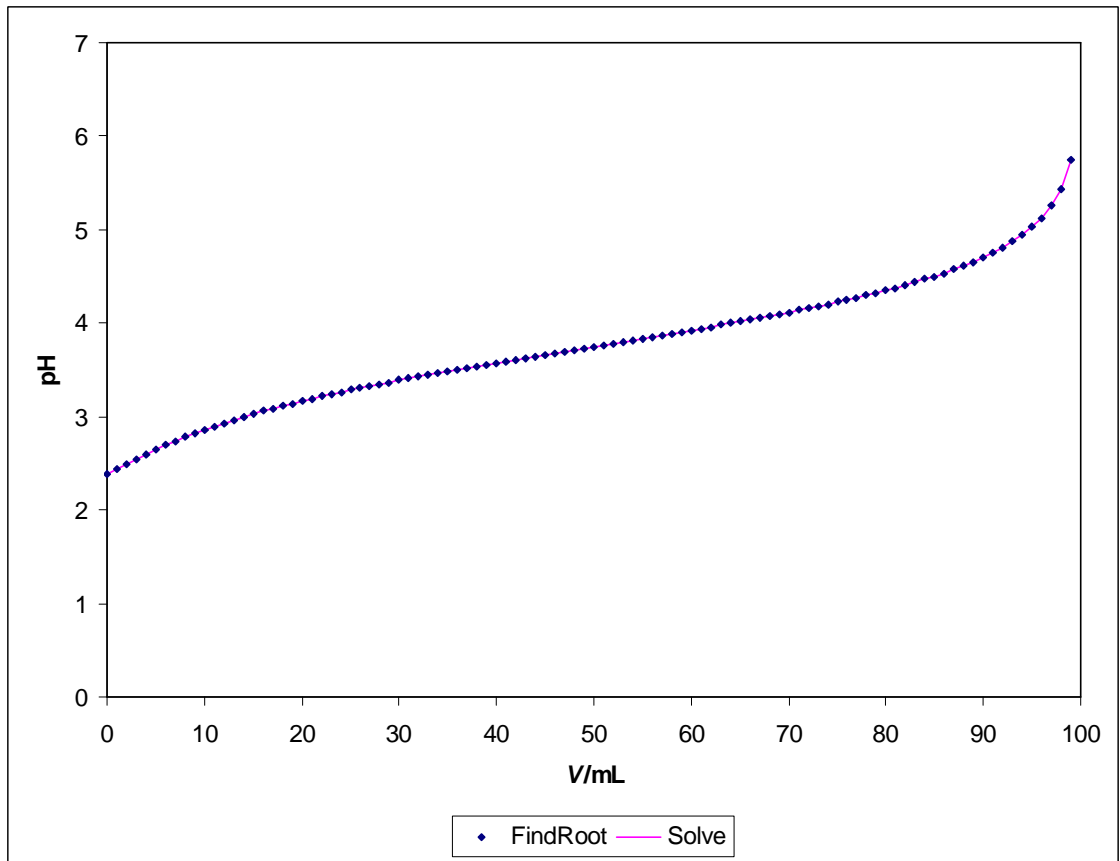
U tablici 2 dana je usporedba rješenja dobivenih korištenjem naredbi *FindRoot* i *Solve*.

Tablica 2. Usporedba rješenja dobivenih korištenjem naredbi *FindRoot* i *Solve*.

Radi lakše usporedbe $[H^+]$ je izražen kao pH ($pH = -\log[H^+]$).

V/mL	$[H^+]$ dobivena rješavanjem jednadžbi	
	<i>FindRoot</i>	<i>Solve</i>
0	2,3816	2,3816
1	2,4370	2,4370
5	2,6457	2,6457
10	2,8594	2,8594
20	3,1646	3,1646
50	3,7494	3,7494
75	4,2243	4,2243
95	5,0252	5,0252
97	5,2560	5,2560
99	5,7420	5,7420

Kad se usporede rješenja u tablici 2., vidi se da su rješenja identična sve do četvrtog decimalnog mjesta. Ovim je potvrđen naš izbor rješenja iz trojke rješenja za svaki polinom 3. stupnja.



Slika 2. Grafički prikaz usporedbe rješenja dobivenih korištenjem naredbi *FindRoot* i *Solve*

2.5. USPOREDBA «IDEALNOSTI» OTOPINA

Budući da koeficijent aktiviteta predstavlja «idealnost» neke otopine, neka je otopina «idealna» kada je koeficijent aktiviteta (f) jednak jedinici, zgodno je usporediti vrijednosti jednadžbe 2 kad se uzme u obzir «idealnost» otopine.

Da bismo mogli izračunati koeficijent aktiviteta, potrebno je izračunati ionsku jakost u otopini. Ionska jakost (μ) se računa po sljedećem izrazu:

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{[\text{H}^+]^4 (V_a + V_b) + [\text{H}^+]^3 K_a (V_a + V_b) + [\text{H}^+]^2 V_b c_b z^2 + [\text{H}^+] (K_a c_a V_a + K_a V_b c_b z^2) + (K_w K_a + K_w) (V_a + V_b)}{([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_a) (V_a + V_b)}$$

gdje je:

- z – naboj kationa iz titranta

Pošto se izračuna ionska jakost, može se izračunati koeficijent aktiviteta korištenjem sljedećeg izraza:

$$f = 10^{-0,51z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}}$$

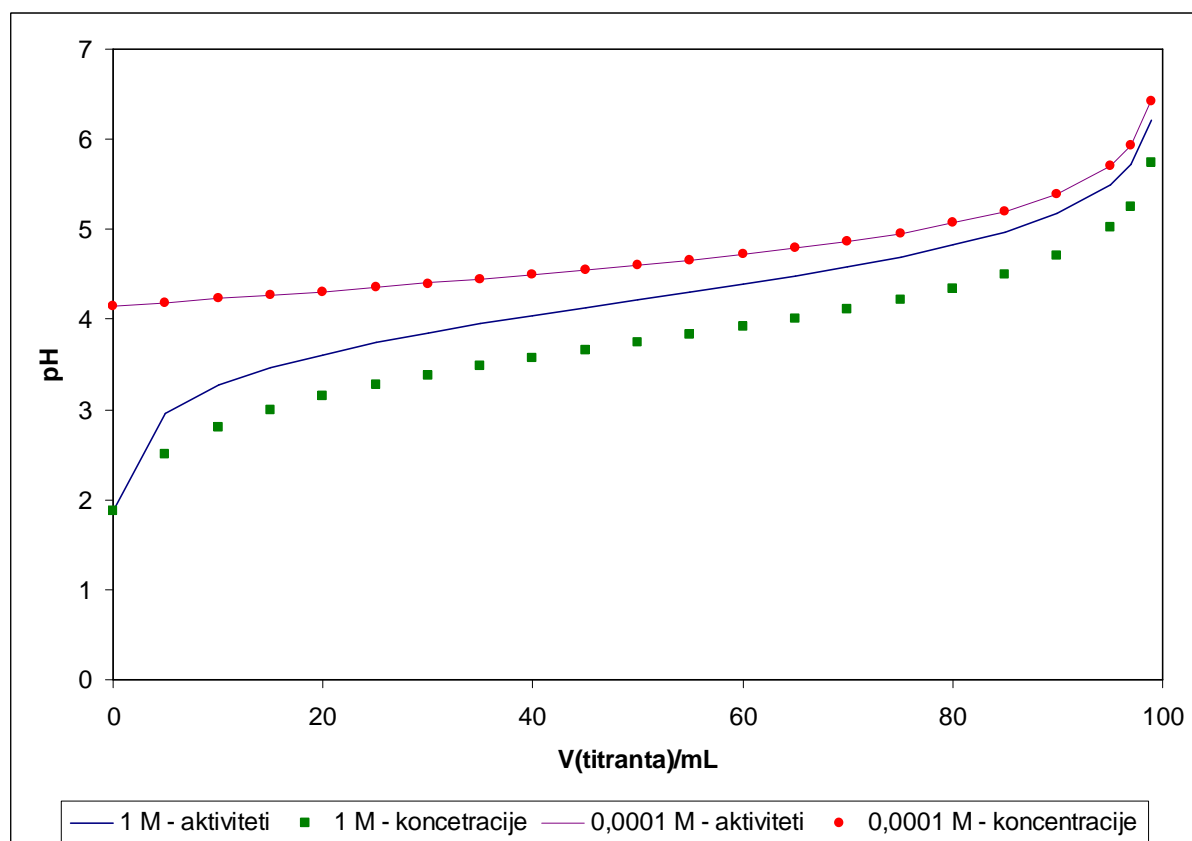
Po definiciji idealne su otopine one kojima je koncentracija određene ionske vrste manja od $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (u našem slučaju će to biti koncentracija mravlje kiseline).

U tablici 3 dane su vrijednosti za pH u slučaju kada se zanemari «neidealnost» otopina i kada se uzme u obzir za koncentracijsko područje od $1,0 \times 10^{-4}$ do $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Rješenja koja se dobiju iz jednadžbe 3 su uvijek veća od onih dobivenih rješavanjem jednadžbe 2. Također, rješenja su u skladu s očekivanjem jer se za koncentraciju od $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ dobivaju najveća odstupanja (u prosjeku oko 0,5 pH jedinica) što je i očekivano jer ova koncentracija spada u «neidealne» otopine. Smanjenjem koncentracije za 10 puta, smanjuje se i razlika između dobivenih rješenja tako da su gotovo jednaka za koncentracije $1,0 \times 10^{-4}$ i $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Iz ovoga slijedi da je moguće kod ovako niskih koncentracija zanemariti utjecaj drugih ionskih vrsta u otopini, odnosno da su ovo prihvatljivo «idealne» otopine.

Tablica 3. Usporedba rješenja dobivenih rješavanjem jednadžbe 3 (a_{H^+}) i jednadžbe 2 ($[H^+]$).

Radi lakše usporedbe $[H^+]$ je izražen kao pH ($pH = -\log[H^+]$).

V/ mL	$1,0 \text{ mol L}^{-1}$		$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$		$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$		$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$		$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	
	a_{H^+}	$[H^+]$	a_{H^+}	$[H^+]$	a_{H^+}	$[H^+]$	a_{H^+}	$[H^+]$	a_{H^+}	$[H^+]$
1	2,502	2,038	2,461	2,437	2,961	2,922	3,481	3,474	4,156	4,153
5	2,960	2,496	2,680	2,646	3,048	3,005	3,522	3,515	4,165	4,162
10	3,264	2,437	2,902	2,859	3,153	3,105	3,573	3,566	4,230	4,227
20	3,612	3,145	3,217	3,165	3,348	3,293	3,677	3,670	4,314	4,310
50	4,217	3,745	3,808	3,749	3,846	3,787	4,015	4,008	4,601	4,599
75	4,697	4,222	4,272	4,224	4,293	4,245	4,407	4,402	4,960	4,959
95	5,500	5,024	5,050	5,025	5,065	5,040	5,167	5,164	5,702	5,700
97	5,731	5,255	5,276	5,256	5,291	5,270	5,267	5,264	5,801	5,799
99	6,217	5,741	5,756	5,742	5,769	5,756	5,878	5,876	5,929	5,927



Slika 3. Grafički prikaz usporedbe aktiviteta i koncentracija $[H^+]$ dobivenih rješavanjem jednadžbe 3 za sljedeće koncentracije kiseline: $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ i $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Radi preglednosti stavljene su samo dvije koncentracije koje najbolje prikazuju koliko je bitno uzeti u obzir «idealnost» otopine uz smanjeni broj točaka

3. ZAKLJUČAK

Kiselo-bazne titracije su jedna od najčešće korištenih titrimetrijskih metoda i u suvremenim analitičkim laboratorijima. Zbog toga je korisno poznavati problematiku kiselo-baznih titracija, naročito u sustavu kad je titrant jaka baza, a analit slaba kiselina. Kada se koristi Henderson-Hasselbachova jednadžba za računanje koncentracije hidronijevih iona, nakon početka titracije, za određeni broj kiselina, pokazivat će, manje ili veće povećanje koncentracije hidronijevih iona, umjesto smanjenja jer hidronijevi ioni u kiselo-baznim titracijama reagiraju s hidroksidnim anionima iz baze na način da tvore molekulu vode. Jednadžba 2 koja je navedena u ovom radu uklanja ovaj problem jer kad se koristi svaka vrijednost koncentracije hidronijevih iona je manja od prethodne. Budući da ovisno o koncentraciji analita i titranta, ovisi i idealnost otopina, jednadžba 2 je doradena na način da provodi računanje s aktivitetom hidronijevih iona a u radu je predstavljena kao jednadžba 3. Jednadžbu 3 se može zgodno koristiti za analizu «idealnosti» pojedinih otopina jer je dovoljno usporediti rješenja jednadžbe 3 s onima jednadžbe 2.

Također je napravljena usporedba rješenja koja se dobiju korištenjem naredbi *Solve* i *FindRoot*. Ova je usporedba bila potrebna da bi se provjerila ispravnost odabira rješenja dobivenih rješavanjem polinoma 3. stupnja. Rješenja su pokazala veliko slaganje do 4. decimalnog mjesta.

4. LITERATURA

1. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, **Osnove analitičke kemije**, šesto izdanje (englesko), prvo izdanje (hrvatsko), Školska knjiga, Zagreb, 1999.
2. D. C. Harris, **Quantitative Chemical Analysis**, Seventh Edition, W. H. Freeman and Company, New York 2007.
3. D. Harvey, **Modern Analytical Chemistry**, McGraw-Hill, New York-London, 2000.
4. I. Mekjavić, **Fizikalna kemija 2 – osnovni pojmovi, primjeri i zadatci**, *Golden Marketing*, Zagreb, 1999.