Dysocjacja słabego kwasu

W nocy z 29 na 30 grudnia 1916 r. mała miejsce próba otrucia Grigorija Rasputina. W tym celu zamachowcy wykorzystali ciasteczka, posłodzone nie tylko cukrem, ale również cyjankiem potasu. Na nieszczęście zamachowców, sam cyjanek nie wystarczył i musieli dokończyć działa przy pomocy pistoletów. Do dzisiaj istnieje kilka hipotez tłumaczących nieskuteczność trucizny. Jedną z nich jest prosty fakt, że na skutek umiłowania Rasputina do wina i tłustego jedzenia, w nocy zamachu ilość kwasów żołądkowych w żołądku szarlatana była zbyt mała by rozpocząć aktywne tworzenie się cyjanowodoru.

O tym, że trucicielstwo nie jest sprawą prostą przekonać się mogło także dużo innych zamachowców, których ze względu na partactwo nie będziemy wymieniać. Na obecnych zajęciach mamy czas na poruszenie jedynie jednej, ale kardynalnej dla wielu trucizn kwestii. A mianowicie pH roztworu.

Obliczając stężenie jonów H^+ w roztworach kwasów zazwyczaj posługujemy się prostym równaniem dysocjacji danego kwasu. Jednak w przypadku słabych i dodatkowo mocno rozcieńczonych kwasów łatwo może dojść do przypadku, że obliczone pH osiąga wartości znacząco przekraczające 7. Jest to oczywiście błąd i wynika z braku uwzględnienia zjawiska autodysocjacji wody. Aby poprawnie rozwiązać ten problem należy uwzględnić obie te reakcje:

$$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

prowadzące do układu 3 równań (2 równowagi chemiczne oraz równanie elektroobojętności):

$$\begin{cases} Ka = \dfrac{[H^+][A^-]}{[HA]} \\ Kw = [H^+][OH^-] \\ [H^+] = [OH^-] + [A^-] \end{cases}$$

W większości przypadków, do rozwiązania tego układu równań stosuje się różnego rodzaju sztuczki pozwalające uprościć tą operację. Sztuczki te można stosować jedynie w określonych granicach i nie da się przy ich pomocy obliczyć pH w całym zakresie stężeń. Z tego powodu zamiast sztuczek matematycznych wykorzystamy sztuczki numeryczne. Ponieważ interesuje nas przede wszystkim stężenie jonów H^+ po kilku przekształceniach, cały układ równań można sprowadzić do pojedynczego równania trzeciego rzędu z jedną niewiadomą:

$$[H^+]^3 + Ka[H^+]^2 - [H^+](Kw + Ka\,c_0) - KaKw = 0$$

gdzie, *Ka* – stała dysocjacji kwasu jednoprotonowego, *Kw*, stała dysocjacji wody, c_0 – stężenie początkowe kwasu.

Waszym zadaniem jest sporządzenie wykresu $pH(c_0)$ dla cyjanowodoru, stała dysocjacji = $7.5 \cdot 10^{-10}$, w zakresie stężenia początkowego od 10^{-7} do 100 mol/dm^3. (Zalecana jest skala logarytmiczna). Na podstawie wykresu określ 3 charakterystyczne zakresy stężeń.

Metoda Netwona

Poznana metoda bisekcji, choć prosta jest mocno ograniczona np. przez konieczność wcześniejszego wyznaczenia zakresu, w którym funkcja posiada tylko jedno miejsce zerowe i dużą liczbę iteracji jakie muszą zostać wykonane dla odpowiedniego zawężenia przedziału. Często lepsze wyniki można uzyskać dzięki zastosowaniu metod gradientowych. Chyba najprostszą z tych metod (choć oczywiście niepozbawioną wad i ograniczeń) jest metoda Netwona. Polega ona na obliczaniu kolejnych przybliżeń miejsca zerowego funkcji za pomocą wyrażenia:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$$

gdzie x_{i+1} to kolejne przybliżenia miejsca zerowego.

W metodzie można zastosować różnorodne warunki końca, Np.:

- Kolejne kroki metody są mniejsze od wartości zadanej:
$$|x_{i+1} - x_i| < \epsilon$$
- Wartość funkcji jest dostatecznie bliska zera:
$$f(x) < \epsilon$$