

General Chemistry II

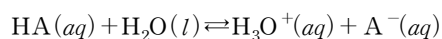
단원	Ch 15. Acid-Base Equilibrium
학습 주제	Calculation of the equilibria – Rough calculation + exact calculation

1 Equilibria Involving Weak Acids and Bases

1. 약산(weak acids)

① 정의(definition) : K_a 가 1보다 작은 산(pK_a 가 양수인 산, 완전히 이온화되지 않는 산)

② 약산의 이온화 평형(the ionization equilibria of weak acids)



→ 평형 계산을 통해 필요한 각 화학종의 양을 구한다.

2. 약염기(weak bases) : 산에서 뒤집기만 하면 된다, 원리는 어렵지 않음.

[Example 15.6 & 7] Acetic acid(CH_3COOH)의 K_a 는 $25^\circ C$ 에서 1.76×10^{-5} 이다. 물음에 답하시오.

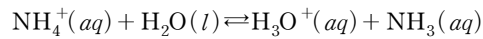
(1) acetic acid 1.000 mol을 물에 녹여 1.000L의 aqueous solution을 만들었다. Equilibrium에 도달한 후의 pH와 ionize된 acetic acid의 fraction을 계산하시오.

(2) 0.00100mol을 물에 녹여 1.000L의 aqueous solution을 만들었다. Equilibrium에 도달한 후의 pH와 ionize된 acetic acid의 fraction을 계산하시오.

[Example 15.8] 0.0100mol의 ammonia(NH_3)을 $25^\circ C$ 의 충분한 물에 용해하여 1.000L의 aqueous solution을 만들었을 때 pH를 계산하시오. (ammonia의 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ 이다.)

2. 가수분해(hydrolysis): 어떤 물질이 물과 반응하여 분해되는 과정

[Example] NH_4Cl 이 물에 용해되어 생기는 NH_4^+ ion의 hydrolysis



- ① Bronsted-Lowry acid와 base인 것은?
- ② ammonium chloride를 물에 녹여 만든 aqueous solution의 pH는 7보다 큰가?
- ① 염의 hydrolysis로 발생하는 ion의 산성/염기성에 따라 용액의 산성/염기성이 결정
- ② 대부분의 ion은 weak acid/base로 작용하므로 평형에 대한 계산이 필요하다.

[Example 15.9] 0.100mol의 NaCH_3COO 를 물에 녹여 1.000L의 aqueous solution을 만들었다. pH는 얼마인가? (단, acetic acid(CH_3COOH)의 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ 이다.)

염(salt)의 가수분해(hydrolysis)로 형성된 용액의 액성

1. 양이온과 음이온에 의한 hydrolysis 여부와 액성 결정

	가수분해 여부	이온의 액성
강 금속	X	중성
강 산기	X	중성
약 금속	O	산성
약 산기	O	염기성

2. 염의 가수분해와 용액의 액성

	가수분해 여부	이온의 액성
강 금속 + 강산기(HCl , KNO_3)	X	중성
약금속 + 강산기(CuSO_4 , FeCl_3)	O	산성
강 금속 + 약 산기(CH_3COONa)	O	산성
약 금속 + 약산기($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)	O	염기성

Buffer solutions

1. Buffer solutions

- ① 완충 용액(Buffer solutions = buffer) : 산이나 염기가 약간 첨가되더라도 pH가 거의 변하지 않는 용액
- ② 완충 용액의 제법 : 약산과 그 짝염기를 대략 같은 농도로 섞어 만든다.
- ③ 완충 용액의 사례 : 바다, 여항 속의 물, 혈액 등

2. Calculation of buffer action

[Example 15.10] 1.00mol의 formic acid(HCOOH)와 0.500mol의 formic sodium(NaHCOO)를 물에 가하여 1.00L로 묽힌다고 하자. 용액의 pH를 계산하시오.(단, formic acid의 $K_a = 1.77 \times 10^{-4}$ 이다.)

가. 반응식 : $\text{HCOOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{HCOO}^-(aq)$

나. NaHCOO와 같은 salt를 물에 녹이면 HCOOH의 conjugate base인 HCOO^- 를 얻을 수 있다. 즉, 해당 조건에서 acid와 그 conjugate base가 공존하므로 이는 buffer solution이다.

다. 용액의 부피가 1L이므로 몰농도를 몰수로 대체하여 사용할 수 있다. 반응 지표 그려서 계산.

라. Henderson-Hasselbach equation에 의거, $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{initial acid}]} = 3.75 + \log \frac{1}{2} \approx 3.75 - 0.3 = 3.45$

※ $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ 에서 $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$ 이다.

즉, 효과적인 완충 용액을 구성하려면 $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ 의 값이 1로 일정하게 유지되면 된다. 즉, $[\text{HA}]$ 가 $[\text{A}^-]$ 로부터 크게 달라지지 않으면 된다. 그러면 K_a 의 coefficient 또한 매우 작게 변하므로 $[\text{H}_3\text{O}^+]$, pH모두 일정하게 유지된다.

[Example 15.11] Example 15.10의 aqueous solution에 HCl과 같은 strong acid 0.10mol을 가한다고 가정 하자. 결과적으로 얻어지는 용액의 pH를 계산하시오.

가. 반응식 : $\text{HCOOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{HCOO}^-(aq)$

나. HCl 0.10mol이 solution에 섞이면 H_3O^+ 0.10mol이 생성된다. 이때, 0.10mol의 H_3O^+ 는 남은 몰수의 HCOO^- 와 반응하여 다시 HCOOH를 형성한다. ($\because K_a = 1.77 \times 10^{-4}$ 이므로 역반응의 평형 상수가 매우 크다.) 이를 기반으로 초기 $[\text{HCOO}^-]$ 와 $[\text{HCOOH}]_0$ 을 계산하면 0.40M, 1.10M이다.

다. 반응 지표(3줄식)를 사용하여 평형에서의 조성을 구하라.

라. Henderson-Hasselbach equation에 의해

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{initial acid}]} = 3.75 + \log \frac{0.4}{1.10} \approx 3.75 - 0.43 = 3.32$$

[Example 15.12] NH_4Cl 0.100mol과 NH_3 0.200mol을 물에 넣어서 1.000L의 aqueous solution을 만들었다. pH를 계산하시오. (단, $\text{NH}_4^+(aq)$ 의 $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$ 이다.)

가. 반응식 : $\text{H}_2\text{O}(l) + \text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$

나. $K_a \ll 1$ 이므로 알짜 반응에서 OH^- 가 생긴다. 또한, NH_4Cl 이 물에서 dissociation되면 NH_3 의 conjugation acid인 NH_4^+ 가 생성된다. 즉, 이 buffer는 basic buffer이다.

다. 3줄식을 이용하여 평형 계산하라.

라. Henderson-Hasselbach equation : $\text{pH} = -\log(5.6 \times 10^{-10}) + \log \frac{0.200}{0.100} = 9.55$

2. Designing Buffers

① Derivation of the Henderson-Hasselbach equation

- buffer에서 $[\text{HA}]$ 와 $[\text{A}^-]$ 는 거의 변하지 않으므로 초깃값을 인용해도 무리가 없다. 즉,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

- 따라서 $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} K_a$

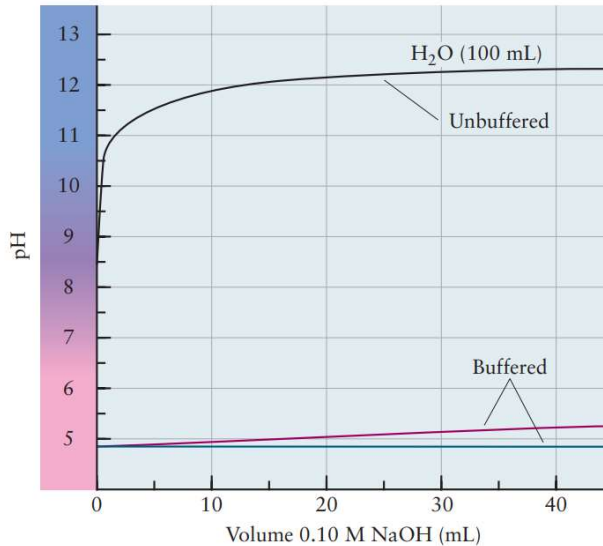
- 양변에 $-\log$ 취해주면 $\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ ▷ The Henderson-Hasselbach equation

② 가장 이상적인 buffer solution은 $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ $\therefore \text{pH} = \text{p}K_a$ 인 buffer solution이 가장 이상적이다. (그 acid 표 긴 거에서 K_a 의 크기 참고)

[Example 15.13] $\text{pH} = 4.60$ 인 buffer solution을 설계하라. (단, CH_3COOH 의 $\text{p}K_a = 4.75$ 이다.)

③ buffering capacity : acid와 base의 concentration이 증가했을 때 buffer action이 어디까지 대응할 수 있는가?

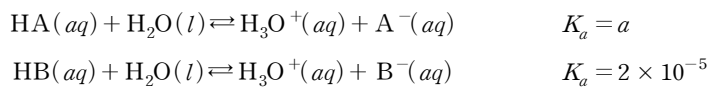
FIGURE 15.16 Addition of a given volume of base to buffered and unbuffered solutions causes a much greater change in the pH of the unbuffered solution. Of the two buffered solutions, the one with higher buffer concentration resists pH changes more effectively. The red line represents 100 mL of a buffer that is 0.1 M in both CH_3COOH and CH_3COO^- ; the blue line represents the same volume of a buffer that is 1.0 M in both components.



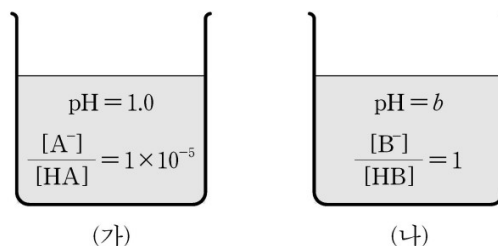
[Problem 15.1] 소량의 acid나 base를 첨가해도 pH가 거의 일정하게 유지되는 solution을 buffer solution이라 한다. 농도가 다른 malonic acid($\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$, $pK_{a1}=2.8$, $pK_{a2}=5.7$)을 녹인 aqueous solution 100mL와 NaOH solution 100mL를 섞어 몇 가지 혼합 용액을 만들었다. 각 혼합 용액에 진한 염산 0.20mL를 넣었을 때 pH의 변화가 가장 작은 용액은? [정답 ⑤]

	말론산의 농도	NaOH의 농도
①	0.20M	0.10M
②	0.20M	0.30M
③	0.20M	0.40M
④	0.40M	0.40M
⑤	0.40M	0.60M

[Problem 15.2] 다음은 약산 HA와 HB 수용액에서의 해리 평형 반응식과 25℃에서의 산 해리 상수(K_a)이다.



그림은 25℃에서 평형 상태에 있는 HA 수용액 (가)와 HB 수용액 (나)를 나타낸 것이다.



25℃에서 이에 대한 설명으로 옳지 않은 것은?

- ① $a = 1 \times 10^{-6}$ 이다.
- ② 염기 해리 상수(K_b)는 A^- 가 B^- 보다 크다.
- ③ NaB 가수분해 반응의 알짜 이온 반응식은 $\text{B}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{HB}(aq) + \text{OH}^-(aq)$ 이다.
- ④ 산의 이온화 백분율은 0.01M $\text{HA}(aq)$ 가 0.1M $\text{HB}(aq)$ 보다 크다.
- ⑤ (나)에서 $[\text{HB}] = 0.1\text{M}$ 일 때, $[\text{B}^-] > [\text{OH}^-]$ 이다.

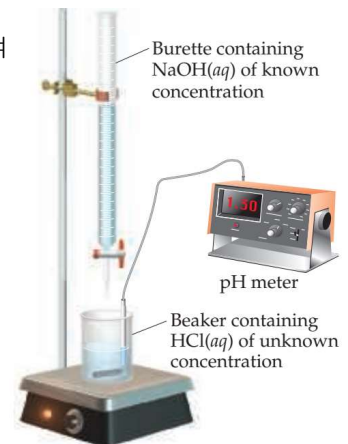
[Practice 15.45] 물음에 답하라.

- (1) 0.050mol의 acetic acid와 0.020mol의 acetic sodium을 물에 녹여서 전체 부피가 500mL로 되게 조절하여 제조한 aqueous solution의 pH를 계산하라.
- (2) (1)의 buffer solution에 0.010mol의 sodium hydroxide(NaOH)를 가했을 때 solution의 pH를 계산하라.

③ Acid-Base Titration Curves ★★★

적정(titration)

- ① 정의 : 하나의 reactant를 다른 reactant의 solution에 천천히 더하며 equilibrium concentration을 monitor하는 과정
- ② two main reasons to do titration
 - to determine the concentration of one of the reactants
 - to determine the equilibrium constant for the reaction
- ③ acid-base titration에 사용하는 tool들의 역할을 써 보자.
 - burette
 - pH meter
 - beaker

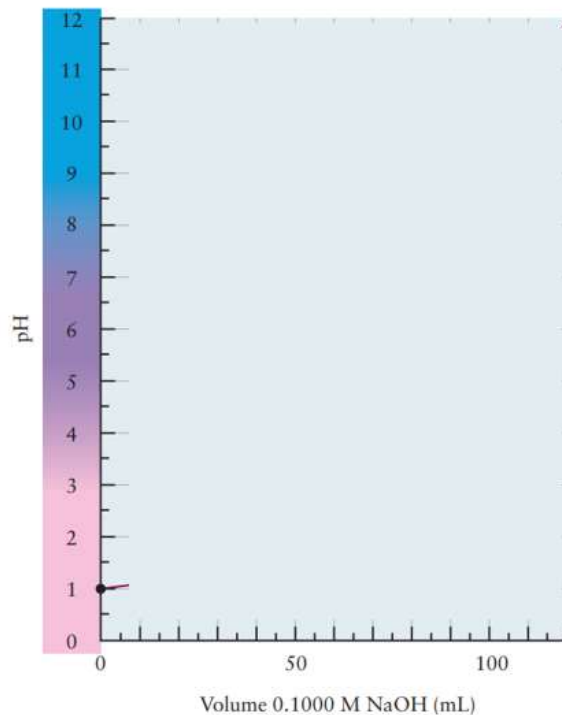


▲ Figure 17.6 Measuring pH during a titration.

1. 강산-강염기 적정

(ex) 0.100M HCl을 0.100M NaOH로 titration

FIGURE 15.17 A titration curve for the titration of a strong acid by a strong base. The curve shown is for 100.0 mL of 0.1000 M HCl titrated with 0.1000 M NaOH.



(1) $V=0\text{mL}$ NaOH added

$V=0\text{mL}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

(2) $V=30.00\text{mL}$ NaOH added

$V=30.00\text{mL}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

(3) $V=100.00\text{mL}$ NaOH added

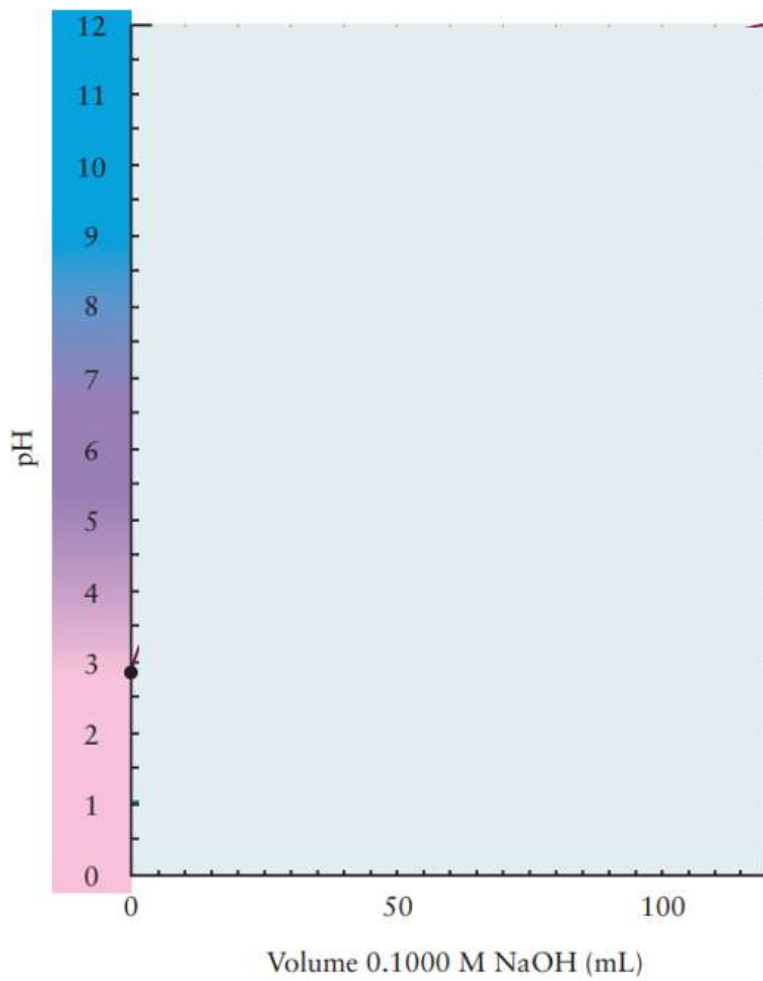
$V=100.00\text{mL}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

(4) $V=100.05\text{mL}$ NaOH added

$V=100.00\text{mL}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

2. 약산-강염기 적정

(ex) 0.1000M CH_3COOH 를 0.1000M NaOH로 titration



(1) $V=0\text{mL}$ NaOH added

$V=0\text{mL}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

(2) $0 < V < V_e$

$0 < V < V_e$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

(3) $V = V_e$

$V = V_e$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

(4) $V > V_e$

$V > V_e$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
values			

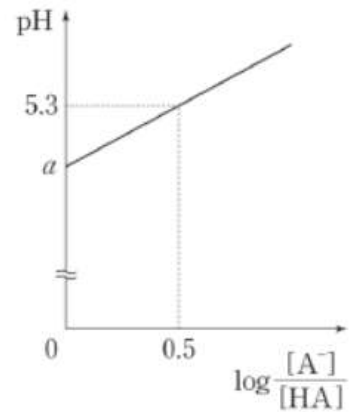
3. 약염기-강산 적정

[Problem 15.3] 0.1M NH_3 50mL를 0.1M HCl 로 titration하고자 한다. 물음에 답하여라.

(1) HCl 을 0, 10, 25, 50, 60mL 가했을 때의 pH를 계산하여라.

(2) 전체 과정의 titration curve를 그려라.

[Problem 15.4] 그림은 25℃에서 0.1M 약산 $HA(aq)$ 50.0mL에 0.1M 수산화소듐($NaOH$) 수용액을 가할 때, 수용액의 pH를 $\log \frac{[A^-]}{[HA]}$ 에 따라 나타낸 것이다. 이에 대한 설명으로 옳은 것만을 <보기>에서 있는 대로 고르시오. (단, K_a 는 산 해리 상수이다.)

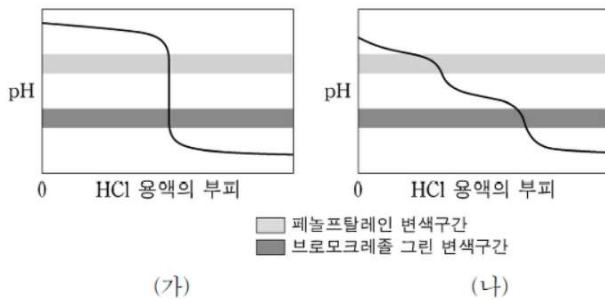


- ㄱ. 25℃에서 HA 의 $pK_a = 4.8$ 이다.
 ㄴ. $NaOH(aq)$ 25.0mL를 가한 수용액의 $pH = a$ 이다.
 ㄷ. 완충 용량은 $\log \frac{[A^-]}{[HA]}$ 이 0일 때가 0.5보다 크다.

[Problem 15.4] 상온에서 플루오르화 수소(HF)의 이온화 상수 $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 일 때 플라스틱으로 만든 관에 $pH=6.0$ 인 완충 용액을 채우고 관의 양쪽에 전압을 걸었다. 관의 중앙에 소량의 $10^{-9}M$ 플루오르화 수소 수용액을 주입했다. 관에 주입된 플루오르화 수소의 이온화도를 대략 추정하시오.



[Problem 15.5] 그림 (가)와 (나)는 $NaOH$ 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 각각 HCl 수용액으로 적정할 때의 적정 곡선을 나타낸 것이다.



지시약	HCl 표준 용액의 부피(mL)
페놀프탈레인	25
브로모크레졸 그린	45

$NaOH$ 와 Na_2CO_3 이 미지의 농도로 혼합되어 있는 수용액으로부터 50mL씩 취해 페놀프탈레인 and 브로모크레졸 그린 지시약을 각각 사용하여 0.10M HCl 표준 용액으로 적정하였다. 표는 각각의 적정에서 종말점까지 사용된 HCl 표준 용액의 부피를 나타낸 것이다. 실험 내용으로부터 혼합 수용액의 $NaOH$ 와 Na_2CO_3 의 농도를 계산하라.