

## General Chemistry II

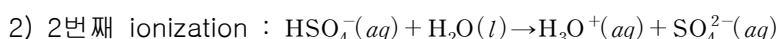
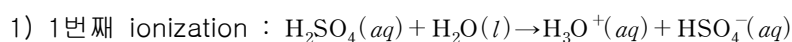
단원	Ch 15. Acid-Base Equilibrium
학습 주제	Complicated Equilibrium

### 1 Polyprotic Acids

#### 1. 다양성자산

- ① 일양성자산(monoprotic acid) : 수소 받개 분자에게 하나의 수소 이온만을 줄 수 있는 산
- ② 다양성자산(polyprotic acid) : 수소 받개 분자에게 2개 이상의 수소 이온을 줄 수 있는 산

#### 황산(sulfuric acid)



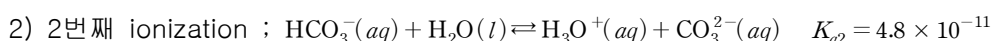
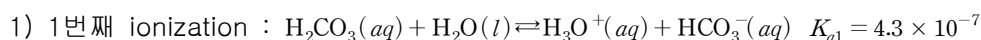
- ① 각각의 ionization은 one-directional reaction이 아니라 forwards와 inverse가 모두 가능한 equilibrium이다. 즉, 각 ionization 과정은 모두 equilibrium을 이룬다.
- ② 2개의 ionization 모두에서  $\text{H}_3\text{O}^+$ 가 생성된다. 모두 관여하는  $\text{HSO}_4^-$ 는 양쪽성양성자성 물질이다.
- ③ 1번째 이온화에서 수소 이온이 떨어져 나간 결과로 남은 음전하 때문에 2번째 수소 이온은  $\text{HCO}^-$ 에 보다 강하게 결합되어 있고,  $K_{a2}$ 는  $K_{a1}$ 보다 필연적으로 작다.

→ 결론 : 다양성자산은 각 해리 과정이 평형을 이룬다. 해리는 이루어지면 이루어질수록 일어나기 어렵다. 잔기가 음전하를 띠어 X-H 결합 절단이 어렵다.

name	formula	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
carbonic acid	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-11}$	$4.8 \times 10^{-13}$
hydrogen sulfide	$\text{H}_2\text{S}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$\sim 10^{-19}$	
oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5.9 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-5}$	
phosphoric acid	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	
sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	very large	$1.2 \times 10^{-2}$	
sulfurous acid	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-8}$	

#### 2. 약한 다양성자산

#### 탄산(carbonic acid)



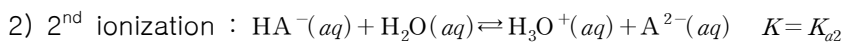
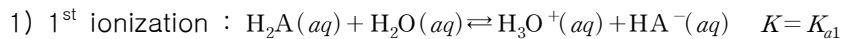
▷ 위에서 제시한 결론을 모두 따라간다.

[Inquiry] Carbonic acid( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )의 ionization 과정에서 발생하는 intermediate product인  $\text{HCO}_3^-$ 은 전체적으로 산성(acidic)인가 염기성인가(basic)?

[Example 15.15]  $\text{CO}_2$ 로 포화된 수용액(즉,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 의 초기 농도가 0.034M인 용액)에서  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  및  $\text{H}_3\text{O}^+$ 의 평형 농도를 구하시오.

### 3. Effect of pH on solution composition

(ex) 일반적인 이양성자산의 해리 반응을 생각해 보자.



#### 이양성자산의 intermediate product의 fraction 구하기

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

를 기저에 사용하자!!

① fraction  $\text{H}_2\text{A}$

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]}}{\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} + 1 + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}} = \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

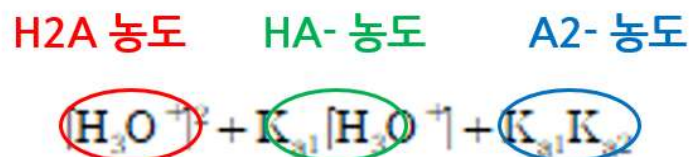
② fraction  $\text{HA}^-$

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} + 1 + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

③ fraction  $\text{A}^{2-}$

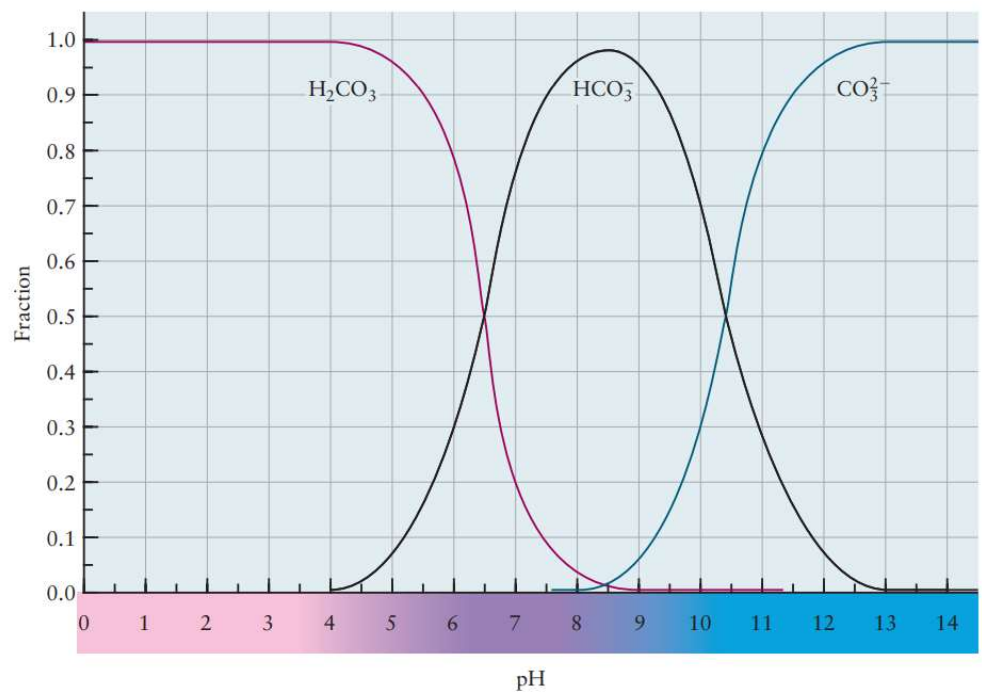
$$\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}}{\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} + 1 + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}} = \frac{\frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

▷ 요약 : 분모인  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}$ 에서 아래와 같이 비례배분된다.



[Example 15.16] pH 10.00에서  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 존재하는 탄산 이온들의 분율을 계산하라. (단, 탄산의  $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$ 이다.)

**FIGURE 15.21** The equilibrium fractions of  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  that are present in aqueous solution at different values of the pH. (See cautionary footnote in Section 15.7.1 on page 646.)



## 2 Exact Treatment of Acid-Base Equilibria

### 1. 평형의 체계적 처리

(ex) weak acid HA가 해리되는 과정을 생각.

#### 평형의 체계적 처리

(ex) HA를  $c_a$ 만큼, 짝염기를 포함하는 NaA를  $c_b$ 만큼 용해

##### 1. 기초 작업

[수식 1] 구경균 이온의 농도 :  $[A^-] = c_b$

[수식 2] 물의 autoionization constant :  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

[수식 3] acid의 dissociation constant  $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

[수식 4] 질량 보존(초기 농도 보존 식) :  $c_a + c_b = [HA] + [A^-]$  (remaining)

[수식 5] 전하 균형 :  $[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

##### 2. 방정식의 유도

① [수식 1]을 [수식 5]에 대입,  $[A^-]$ 에 대해 정리 :  $[A^-] = c_b + [H_3O^+] - [OH^-]$  ... [수식 6]

② [수식 6]을 [수식 4]에 대입,  $[HA]$ 에 대해 정리 :  $[HA] = c_a + c_b - [A^-] = c_a - [H_3O^+] + [OH^-]$  ... [수식 7]

③ [수식 7]을 [수식 3]에 대입하여 일반식 얻자.

$$K_a = \frac{[H_3O^+](c_b + [H_3O^+] - [OH^-])}{(c_a - [H_3O^+] + [OH^-])} \quad \dots\dots\dots \text{[수식 8]}$$

④ [수식 2]에서  $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$  임을 이용해 정리하면

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left(c_b + [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)}{\left(c_a - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)} \quad \dots\dots\dots \text{[수식 9]}$$

⑤ [수식 9]의 분모, 분자에  $[H_3O^+]$  곱하고 정리하자.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 c_b + [H_3O^+]^3 - K_w [H_3O^+]}{[H_3O^+] c_a - [H_3O^+]^2 + K_w}$$

$$[H_3O^+]^3 + (c_b + K_a)[H_3O^+]^2 - (K_w + c_a K_a)[H_3O^+] - K_a K_w = 0 \quad \text{----- [수식 10]}$$

⑥ 그래프 프로그램(지오지브라 등)을 사용하여 [수식 10]을 풀이한다.

#### ※ 일반식([수식 8])의 처리

1) acidic buffer :  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ ,  $K_a = \frac{[H_3O^+](c_b + [H_3O^+])}{(c_a - [H_3O^+])}$

2) basic buffer :  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ ,  $K_a = \frac{[OH^-](c_a + [OH^-])}{c_a + [OH^-]}$

[Example 15.20]  $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$   $\text{HCN}(aq)$  용액의 pH를 계산하시오.  $\text{HCN}(aq)$ 의  $K_a = 6.17 \times 10^{-10}$ 이다.

## 2. 양쪽성의 평형

(ex) 탄산의 이온화 과정에서 intermediate product인  $\text{HCO}_3^-$ 의 acidic-basic function을 생각해 보자.

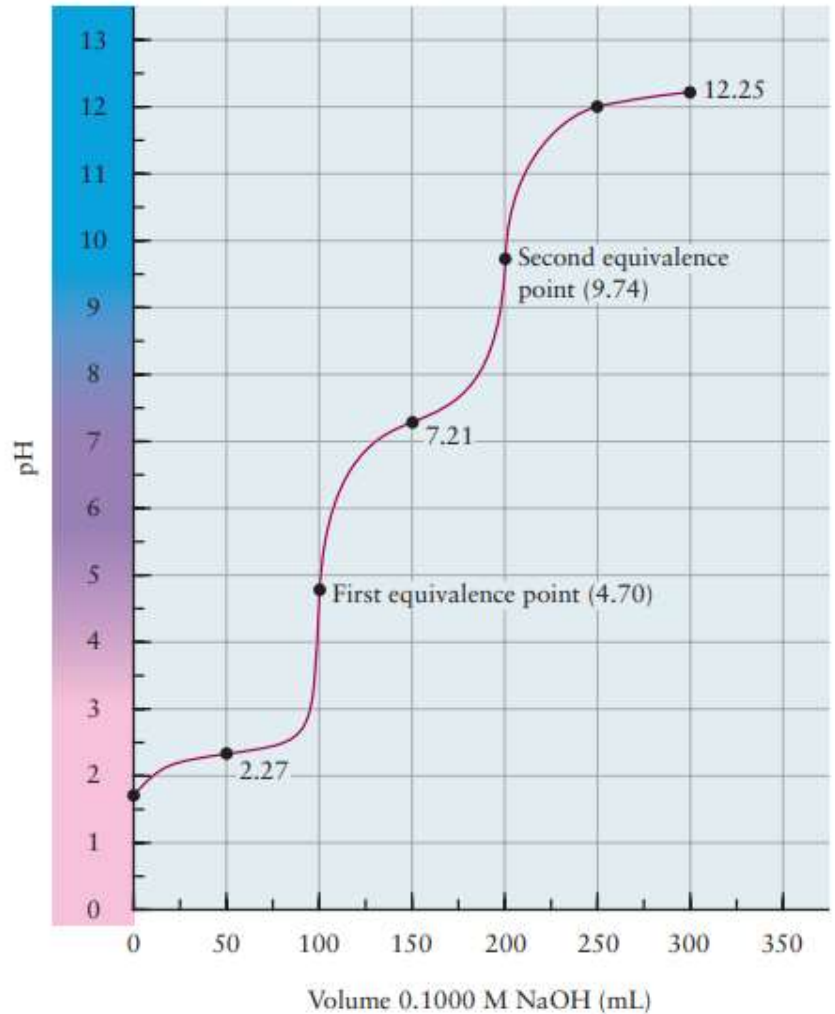
반응1	$\text{HCO}_3^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$
반응2	$\text{H}_2\text{O}(l) + \text{HCO}_3^-(aq) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(aq) + \text{OH}^-(aq)$	$K_{b2} = 2.3 \times 10^{-8}$

$\text{NaHCO}_3(aq)$ 로 0.100M인 용액의 pH를 계산하시오. [Example 15.21] ※  $\text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})/2$  유도하면 됨.

d

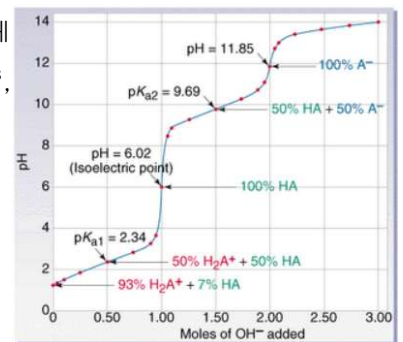
### 3. 다양성자산의 적정(titration of polyprotic acids)

**FIGURE 15.22** A titration curve for the titration of a polyprotic acid (phosphoric acid) by a strong base. The curve shown is for 100.0 mL of 0.1000 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  titrated with 0.1000 M NaOH. No clear third equivalence point is seen at 300 mL because  $K_a$  for  $\text{HPO}_4^{2-}$  is not much greater than  $K_a$  for  $\text{H}_2\text{O}$  in aqueous solution.

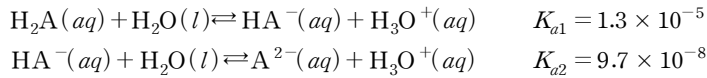


**[Problem 15.6]** 이양성자산인 alanine을 이온화된 상태에 따라 편의상  $\text{H}_2\text{A}^+$ ,  $\text{HA}$ ,  $\text{A}^-$ 로 표현하자. 이때, 계산의 편의를 위해  $\text{NaOH}(aq)$ 를 첨가하는 것이 아닌, 당량에 해당하는 고체 NaOH를 가했다고 가정하자. 물음에 답하시오. (단, 알라닌의  $K_{a1} = 4.6 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 2.0 \times 10^{-10}$ 이고, NaOH의 몰질량은 40g/mol로 가정한다.)

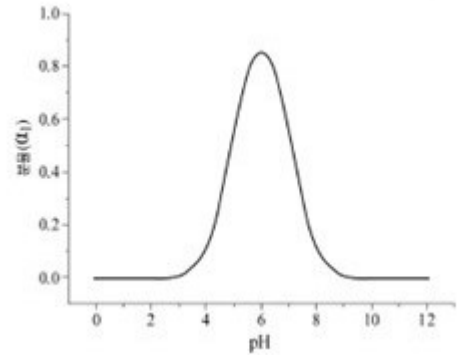
- (1) 알라닌에 NaOH를 가하기 전 전체 용액의 pH를 구하시오.
- (2) 알라닌에 NaOH를 20g 가한 경우 전체 용액의 pH를 구하시오.
- (3) 알라닌에 NaOH를 40g 가한 경우 전체 용액의 pH를 구하시오.
- (4) 알라닌에 NaOH를 60g 가한 경우 전체 용액의 pH를 구하시오.
- (5) 알라닌에 NaOH를 80g 가한 경우 전체 용액의 pH를 구하시오.



[Problem 15.7] 다음은 이양성자성 약산( $H_2A$ )의 단계별 산 해리 평형과 평형 상수, 그리고  $[HA^-]$ 의 분율( $\alpha_1$ )에 대한 정의를 나타낸 것이다.



$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]}$$



그림은 pH 변화에 따른  $\alpha_1$  값의 변화를 나타낸 것이다. 이에 대한 설명으로 옳은 것만을 <보기>에서 있는 대로 고르시오.

- ㄱ.  $K_{a2}$ 가 일정할 때,  $K_{a1}$ 이 증가하면  $\alpha_1$ 이 최대가 되는 pH는 낮아진다.  
 ㄴ.  $K_{a2}$ 가 일정할 때,  $K_{a1}$ 이 증가하면  $\alpha_1$ 의 최대값은 감소한다.  
 ㄷ.  $K_{a1}$ 가 일정할 때,  $K_{a2}$ 이 증가하면  $\alpha_1$ 의 최대값은 증가한다.

[Problem 15.8] 0.100M의 삼양성자산( $H_3A$ ,  $pK_{a1}=2.00$ ,  $pK_{a2}=4.00$ ,  $pK_{a3}=9.00$ ) 수용액 25.0mL를, 0.200M NaOH 수용액으로 적정하였다.

- (1) NaOH 수용액이 12.5mL만큼 들어갔을 때  $H_3A$ 로부터 생겨나는 화학종 중 가장 우세한 화학종의 분율은?  
 (단, 소수점 아래 두 자리까지 구하라.)
- (2) NaOH 용액이 35.0mL만큼 들어갔을 때 용액의 pH는? (소숫점 아래 2자리 까지 구하고,  $\log 2 = 0.301$ ,  $\log 3 = 0.477$ ,  $\log 7 = 0.845$ ,  $\log e = 0.434$ 임을 이용하라.)

[Problem 15.9] 4.35g의 이양성자성  $H_2A$ 를 플라스크에 넣고 적당량의 물로 녹였다. 여기에 0.80M NaOH 용액을 넣어 pH=4.55가 되도록 하려면 NaOH 용액은 몇 mL가 들어갈까? (단,  $H_2A$ 의 분자량은 100.00이고, 산 해리 상수 값은  $pK_1=1.25$ ,  $pK_2=4.25$ 이다. 또한  $\log 2 = 0.30$ 이다.)