Chapter 14

산 염기 용액의 평형
Equilibria in Acid-Base solutions

- Buffers
- Acid-Base Indicators
- Acid-Base Titration

14.1 Buffers (완충제)

제조 : 물에 약산(HB)과 그 짝염기 (B^-) 함께 녹여서 만든다.

$$[\mathrm{H^+}] = K_a \times \frac{[\mathrm{HB}]}{[\mathrm{B^-}]} = K_a \times \frac{n_{\mathrm{HB}}}{n_{\mathrm{B^-}}} \qquad \because Ka = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

$$HB(aq) + OH^-(aq) \rightarrow B^-(aq) + H_2O$$

$$B^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow HB(aq)$$

산, 염기를 첨가해도 H^+, OH^- 는 모두 소비되어 pH변화 없음

완충용액의 pH는? $\qquad pH = pKa + \log_{10}\frac{[B^-]}{[HB]}$

완충제의 제조

0.200몰의 아세트산과 0.200몰의 아세트산나트륨을 물에 녹여 1L로 묽힌 용액의 $[H^+]$ 를 계산

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.200}{0.200} = 1.8 \times 10^{-5}\, M \qquad \text{pH} = 4.74$$

완충용액에 강산이나 강염기를 가하면

$$HB(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows H_2O + B^-(aq)$$

$$B^-(aq) + H^+(aq) \rightleftarrows HB(aq)$$

위와 같은 반응에 의해 H^+ **나** OH^- **이온이 소비되어 급격한** pH**변화는 없다.**

예)

0.200 몰의 HAc 와 0.200몰의 Ac^- 를 포함한 용액에
0.020몰의 NaOH를 가하면 이 용액의 pH?

	원래 농도	농도변화	최종농도
HAc	0.200	–0.020	0.180
Ac^-	0.200	+0.020	0.220

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.180}{0.220} = 1.5 \times 10^{-5}$$

pH = 4.82, 원래 pH = 4.74 와 비교

buffer Capacity (완충용량)

염기 : $n_{OH^-} = n_{HB}$ originally

산 : $n_{H^+} = n_{B^-}$ originally

실제, n_{HB} or n_{B^-} **가 0에 접근하면서 pH변화가 시작된다.**

14.2 Acid-Base Indicators(지시약)

약산 HIn 의 해리 방정식으로 부터

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H^+]}{K_a}$$

색은 $\frac{[HIn]}{[In^-]}$ **에 의존하고, 그 농도비는** $[H^+]$**와 지시약의** K_a **에 의존한다.**

bromthymol blue ($K_a = 10^{-7}$)**에 대해,** Hin**는 노랑,** In^- **는 파랑** , 10, 0.1, 1

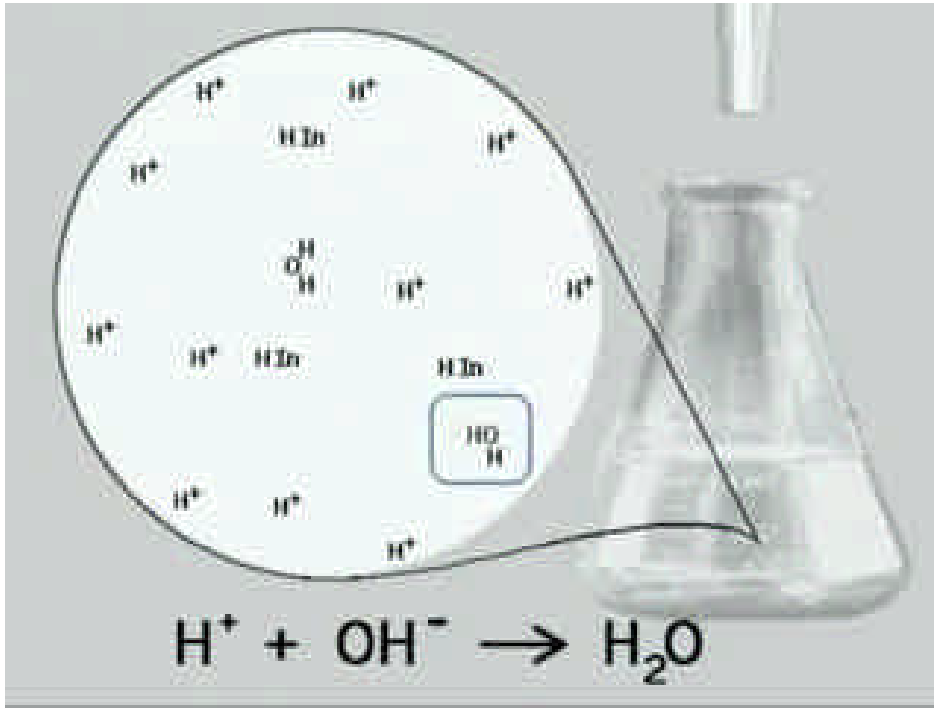
- pH < 6 ; [HIn] > 10[In^-] ; yellow
- pH > 8 ; [HIn] < 0.1[In^-] ; blue
- pH = 7 ; [HIn] = [In^-] ; green

Acid-Base Indicators

	Color of HIn	Color of In-	K_a	pH at End Point
Methyl Red	Red	Yellow	1×10^{-5}	5
Bromthymol Blue	Yellow	Blue	1×10^{-7}	7
Phenolphthalein	Colorless	Pink	1×10^{-9}	9

14.3 Acid-Base Titration(산-염기 적정)

- 강산-강염기
- 약산-강염기
- 강산-약염기
- 지시약의 선택
- 당량점 vs. 종말점



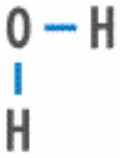
강산-강염기

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow \quad H_2O$$

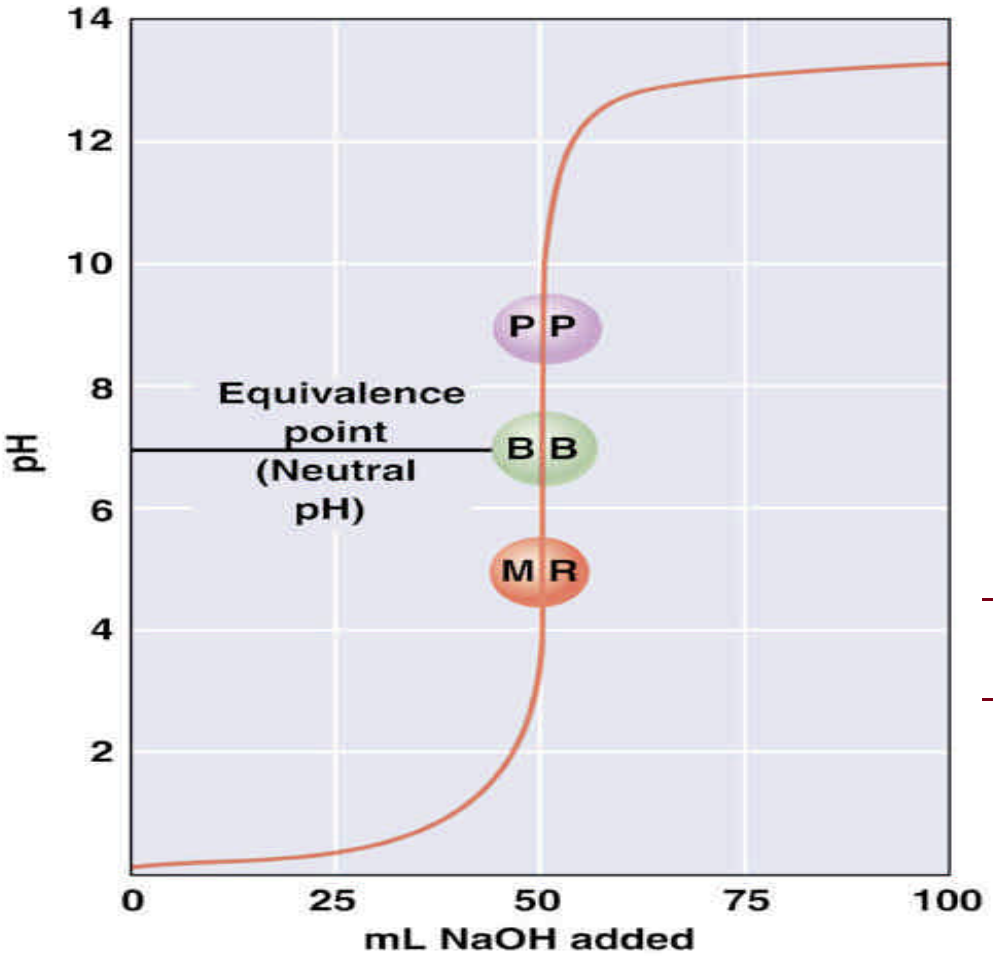
$$K = 1 / K_W = 1.0 \times 10^{14}$$

예) HCl + NaOH :

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) \rightleftarrows \quad 2H_2O^-(l) + + Cl^-(aq) + Na^+(aq)$$



예) Titration of HCl with NaOH



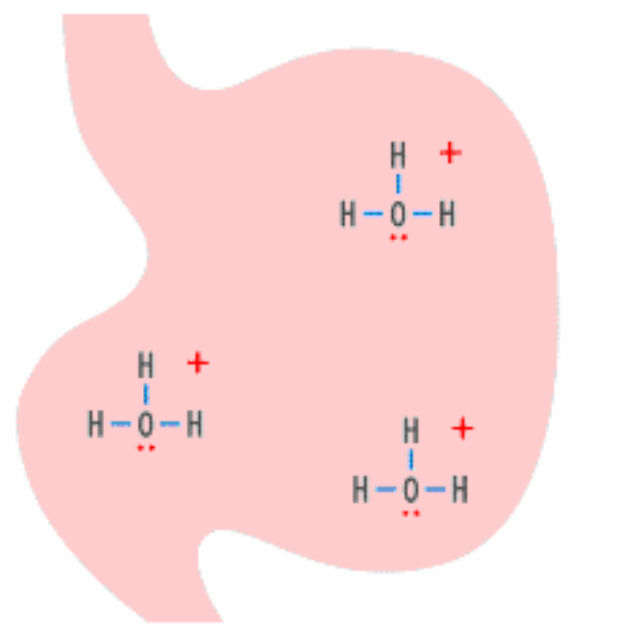
–종말점 pH = 7

–종말점 근처에서 급격한 변화

강산-약염기

$$H^+(aq) + A^-(aq) \rightleftarrows HA(aq)$$

$$K = 1 / (K_a \text{ of HA})$$



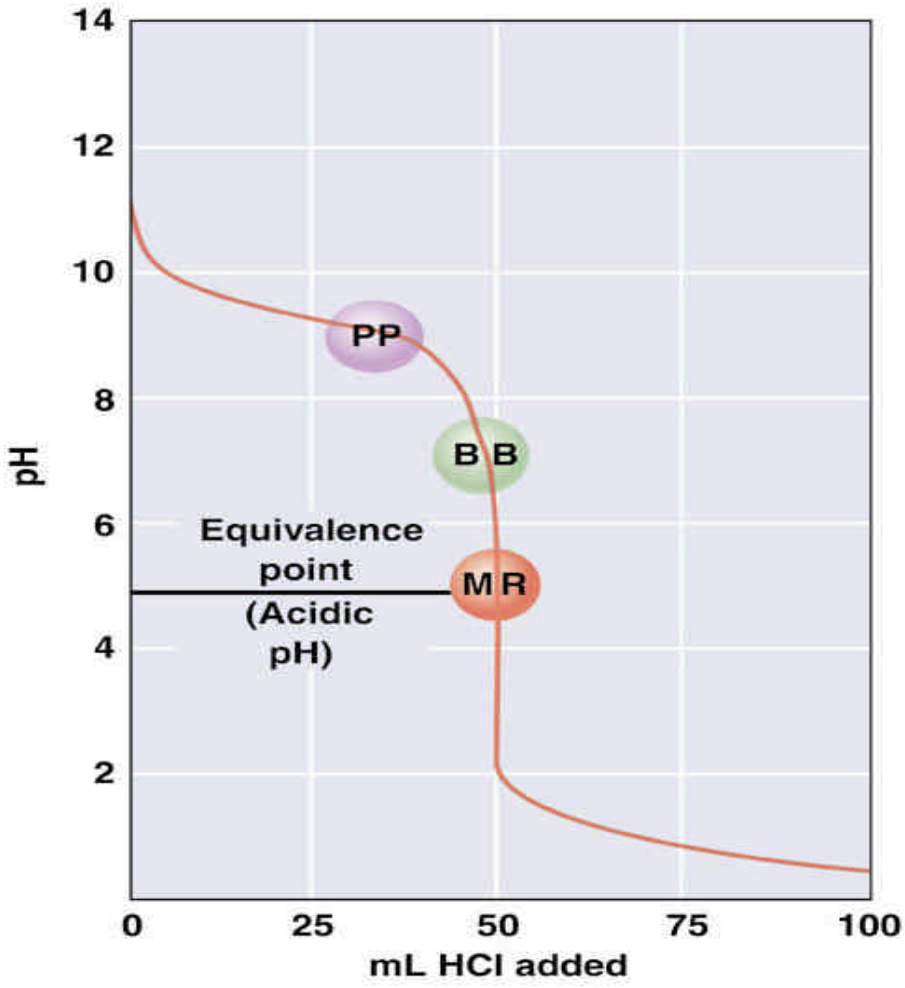
예) 위에서 제산제 : $HCl + NaHCO_3$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 2.4 \times 10^{-8}$$

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(\ell) \qquad K = \frac{1}{K_w} = 1.0 \times 10^{14}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons H_2O(\ell) + H_2CO_3(aq) \qquad K_{net} = K_b \cdot \frac{1}{K_w} = 2.4 \times 10^6$$

예) Titration of NH_3 (1.0 M) and HCl (1.0 M)



처음 1.0 *M* NH_3 50mL ($K_b=1.8\times10^{-5}$)

: $[OH^-] = (1.8\times10^{-5})^{1/2} = 4.2\times10^{-3}$ M ;
pOH = 2.38 pH=11.62

종말점의 반 (25 mL HCl **적가**)

:pH = pKa ($[NH_3^-] = [NH_4^+]$) = 9.25

종말점 0.5M NH_4^+

$[H^+] = (0.5\times5.6\times10^{-10})^{1/2} = 1.7\times10^{-5}$M

pH=4.77

- **종말점의** pH < 7
- **종말점 근처에서 서서히 변화**

예) Titration of $HC_2H_3O_2$ with NaOH

처음 0.10 *M* HA

: $[H^+] = (1 \times 10^{-6})^{1/2} = 1 \times 10^{-3}$; pH = 3.0

종말점의 반

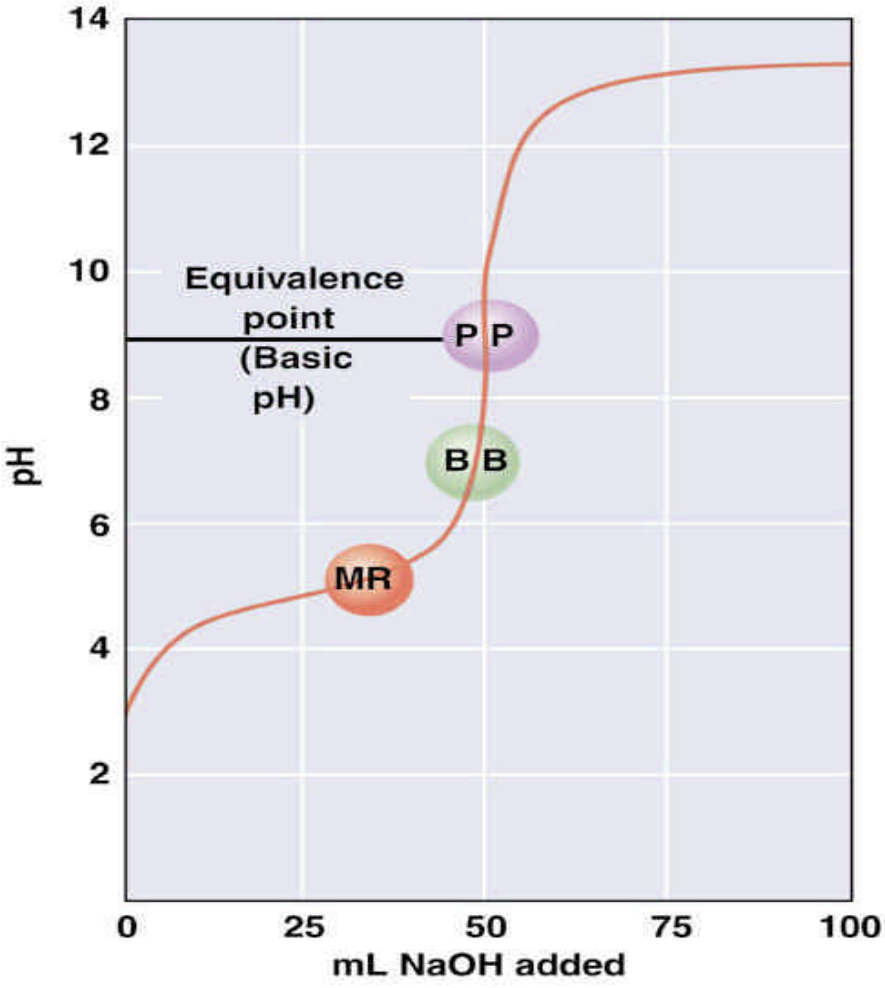
: $[HA] = [A^-]$; $[H^+] = 1 \times 10^{-5}$; pH = 5.0

종말점

:$B^- \approx$ -0.10 *M* ; $[OH^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$;pH = 9.0

–종말점의 pH > 7

– 종말점 근처에서 서서히 변화



지시약의 선택

약산강염기: pH 7**이상에서 변하는** PP**와 같은 지시약 사용.**

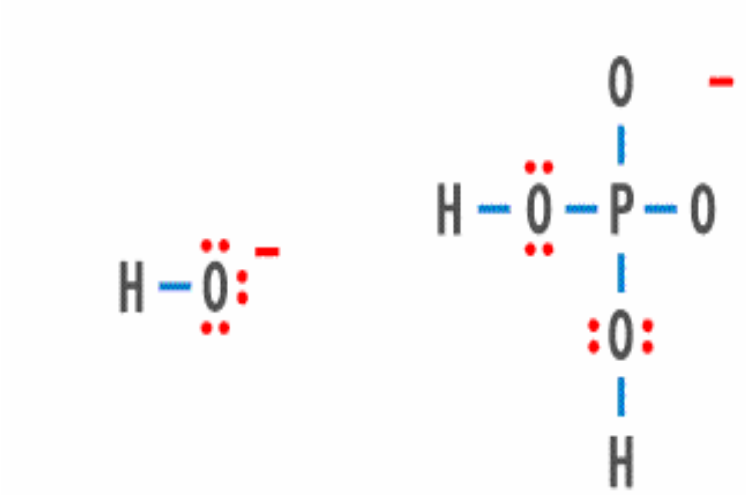
강산-약염기: pH 7**이하에서 변하는** MR**같은 지시약 사용.**

강산-강염기 : 종말점 근처에서 매우 급격히 변화하므로 어떤 지시약도 OK

약산-강염기

$$HA(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows H_2O + A^-(aq) \qquad K = 1 / K_b$$

$K_a = 1 \times 10^{-5}$, $K_b = 1 \times 10^{-9}$ **라면** , $K = 1 \times 10^{9}$



예) 신장에서 염기의 제거 : $OH^- + H_2PO_4^-$

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \qquad K_a = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(\ell) \qquad K = \frac{1}{K_w} = 1.0 \times 10^{14}$$

$$H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(\ell) + HPO_4^{2-}(aq) \qquad K_{net} = K_a \cdot \frac{1}{K_w} = 6.2 \times 10^{6}$$

Take Home Exam.

1. pH=10.50의 완충용액을 만들려고 한다. 적절한 시약을 선택하고, 두 시약의 비를 결정하여 원하는 완충용액을 만드는 과정을 단계별로 나누어 설명하라.

2. 0.1 M, NH_3용액 50 mL를 0.1M HCl 로 적정하는 곡선을 다음 과정을 통해 그려라
   ① 초기 pH
   ② HCl 25 mL을 가했을때 pH
   ③ 종말점에서의 pH

완충용액의 제조

예) pH 7.00 **완충 용액의 제조:**

• Step 1 : **완충계의 선택**

pH 7 **의 완충용액을 만들려면** $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ($K_a = 6.2 \times 10^{-8}$)
선택 : *HB* ***와*** B^- ***는 대략 같은 양이므로 완충용액의*** $[H^+]$ ***는 그 약산의*** K_a ***와 비슷하다 !***

• Step 2 : **약산대 짝염기의 비 결정**

pH 7.00 **에서,**

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-7}}{6.2 \times 10^{-8}} = 1.6 \qquad \because pH = pKa + \log_{10}\frac{[B^-]}{[HB]}$$

• Step 3 : **제조** *100 mL* **의** *0.100 M* HPO_4^{2-} ***용액에*** *0.100 M* $H_2PO_4^-$ ***용액*** *160 mL* ***를 가함***