

Рассчитать концентрации ионов в водном растворе уксусной кислоты в зависимости от ее концентрации

В общем случае для реакции $\text{AH} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$ константа диссоциации $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$ л/моль = $[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{AH}]$.

Для уксусной кислоты (acetic acid AcOH $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\rho_{\text{H}_3\text{PO}_3} = 1.049$ г/мл) $\text{p}K_a$ (25 °C) = 4.756 [CRC Handbook of chemistry and physics (ed. D.R. Lide) 89ed. CRC 2009 p.8-41].

Известно, что при 25 °C ионное произведение воды $K_{\text{water}} = 10^{-13.995}$ моль²/кг² * (0.997048 кг/л)² = $1.00562 \cdot 10^{-14}$ моль²/л² = $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, где 0.997048 кг/л – плотность воды при 25 °C [CRC Handbook of chemistry and physics (ed. D.R. Lide) 89ed. CRC 2009 p.6-4, 8-79]. В данном случае, конечно, такая точность является излишней, но тут мы показываем, источники точных данных, если таковые потребуются в других задачах. Например, если потребуется провести расчет при $T = 90$ °C.

Итак, пусть нам даны некоторые начальные количества молей воды и уксусной кислоты: $\nu_0\text{H}_2\text{O}$, $\nu_0\text{AcOH}$. Требуется определить равновесные количества молей (или концентрации) исходных веществ H_2O , AcOH и их ионов H^+ , OH^- , AcO^- (5 неизвестных).

Система уравнений для данной задачи имеет вид:

Условия равновесия	$K_{\text{water}} = 10^{-14}$ моль ² /л ² = $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = \nu\text{H}^+ \cdot \nu\text{OH}^- / V^2$ $K_a = [\text{AcO}^-][\text{H}^+] / [\text{AcOH}] = \nu\text{AcO}^- \cdot \nu\text{H}^+ / (V \cdot \nu\text{AcOH})$
Материальный баланс по	$\text{OH}: \nu_0\text{H}_2\text{O} = \nu\text{H}_2\text{O} + \nu\text{OH}^-$ $\text{AcO}: \nu_0\text{AcOH} = \nu\text{AcOH} + \nu\text{AcO}^-$
Электронейтральность	$\nu\text{H}^+ = \nu\text{OH}^- + \nu\text{AcO}^-$

В системе уравнений также присутствует общий объем раствора V . Мы будем пренебрегать изменением объема при смешивании:

$$V = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AcOH}} = M_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{AcOH}}/\rho_{\text{AcOH}} = \nu_0\text{H}_2\text{O} \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_0\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \mu_{\text{AcOH}}/\rho_{\text{AcOH}}$$

Казалось бы, система уравнений выглядит не очень сложно и нам ничто не мешает решить ее аналитически. Однако оказывается, что решение хоть и существует, но имеет довольно сложный вид, даже в предположении, что $\nu_0\text{H}_2\text{O} = \nu\text{H}_2\text{O}$ (см. решение в Mathematica: pH&IonConc_H3PO3.nb). Mathcad с этой задачей вообще не справляется. Можете в этом убедиться сами. Для этого в контекстном меню ключевых слов «Given» и «Find», выберите «Enable Evaluation».

Given

$$K_a = \frac{1}{V} \cdot \frac{\text{AcO} \cdot \text{H}}{\text{AcOH}} \quad K_{\text{water}} = \frac{\text{H}}{V} \cdot \frac{\text{OH}}{V} \quad \text{H}_2\text{O}_0 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH} \quad \text{AcOH}_0 = \text{AcOH} + \text{AcO} \quad \text{H} = \text{OH} + \text{AcO}$$

Find(AcOH, AcO, H₂O, OH, H) →

(Мы опустили в названиях переменных греческую букву ν и знаки - +)

Нам ничего не остается делать, как решать эту систему численно. Тут, однако, нас подстерегает несколько проблем.

Первая заключается в том, что если в системе присутствует уравнение, в котором правые и левые части очень малы, то Mathcad может посчитать, что оно выполняется автоматически с самого начала и не будет оптимизировать переменные, добиваясь более точного равенства.

Эта проблема решается тем, что уравнения преобразуются так, что правые и левые части оказываются равными ~ 1 .

Вторая проблема - правильный выбор начальных значений для неизвестных.

В данной задаче ее можно решить следующим образом. Расчет зависимостей концентраций ионов от $C = [\text{AcOH}]_0$ начнем с малых концентраций уксусной кислоты. При $C < 10^{-8}$ М с хорошей точностью $\nu_0\text{H}_2\text{O} = \nu\text{H}_2\text{O}$, а также $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ и следовательно $\nu\text{OH}^- = \nu\text{H}^+ = V(K_{\text{water}})^{1/2}$. В этом случае задача решается аналитически.

Given

$$K_a = \frac{1}{V} \cdot \frac{\text{AcO} \cdot \text{H}}{\text{AcOH}} \quad \text{AcOH}_0 = \text{AcOH} + \text{AcO} \quad \text{Find}(\text{AcOH}, \text{AcO}) \rightarrow \left(\frac{\frac{\text{AcOH}_0 \cdot \text{H}}{\text{H} + K_a \cdot V}}{\frac{\text{AcOH}_0 \cdot K_a \cdot V}{\text{H} + K_a \cdot V}} \right)$$

Определим необходимые константы (молярные массы, плотности, константы диссоциации): $M := \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}} &:= 18.01528 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} & \mu_{\text{AcOH}} &:= 60.05196 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} & \rho_{\text{H}_2\text{O}} &:= 13.995 & K_{\text{water}} &:= 10^{-\text{pH}_2\text{O}} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)^2 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 1.00562 \times 10^{-14} \cdot \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \\ \rho_{\text{H}_2\text{O}} &:= 0.997048 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3} & \rho_{\text{AcOH}} &:= 1.047 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3} & \text{p}K_a &:= 4.756 & K_a &:= 10^{-\text{p}K_a} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1.75388 \times 10^{-5} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Зададим начальные условия и функцию определяющую объем раствора:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_0 &:= 55.5 \text{ mol} & M_{\text{H}_2\text{O}} &:= \text{H}_2\text{O}_0 \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0.999848 \text{ kg} \\ \text{AcOH}_0 &:= 10^{-8} \text{ mol} & M_{\text{AcOH}} &:= \text{AcOH}_0 \cdot \mu_{\text{AcOH}} = 6.0052 \times 10^{-10} \text{ kg} & V(\text{AcOH}_0) &:= \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\text{AcOH}_0 \cdot \mu_{\text{AcOH}}}{\rho_{\text{AcOH}}} \end{aligned}$$

Зададим предполагаемые начальные значения неизвестных (guess values):

$$\begin{aligned} \text{OH} &:= \sqrt{K_{\text{water}}} \cdot V(\text{AcOH}_0) = 1.00562 \times 10^{-7} \text{ mol} & \text{H} &:= \frac{K_{\text{water}} \cdot V(\text{AcOH}_0)^2}{\text{OH}} = 1.00562 \times 10^{-7} \text{ mol} & \text{H}_2\text{O} &:= \text{H}_2\text{O}_0 - \text{OH} \\ \text{AcOH} &:= \frac{\text{AcOH}_0 \cdot \text{H}}{\text{H} + K_a \cdot V(\text{AcOH}_0)} = 5.68512 \times 10^{-11} \text{ mol} & \text{AcO} &:= \frac{\text{AcOH}_0 \cdot K_a \cdot V(\text{AcOH}_0)}{\text{H} + K_a \cdot V(\text{AcOH}_0)} = 9.94315 \times 10^{-9} \text{ mol} \end{aligned}$$

Запишем систему уравнений:

Given	условия равновесия	материальный баланс по OH и AcO	электронейтральность
	$1 = \frac{\text{H}}{V(\text{AcOH}_0)} \cdot \frac{\text{OH}}{V(\text{AcOH}_0)}$	$\frac{\text{H}_2\text{O} + \text{OH}}{\text{H}_2\text{O}_0} = 1$	$1 = \frac{\text{OH} + \text{AcO}}{\text{H}}$
	$1 = \frac{1}{V(\text{AcOH}_0)} \cdot \frac{\text{AcO} \cdot \text{H}}{\text{AcOH}}$	$\frac{\text{AcOH} + \text{AcO}}{\text{AcOH}_0} = 1$	
	$1 = \frac{1}{K_{\text{water}}}$		

$\text{ans}(\text{AcOH}_0, \text{AcOH}, \text{AcO}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{H}) := \text{Find}(\text{AcOH}, \text{AcO}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{H})$ - функция, возвращающая вектор решения системы в зависимости от параметра AcOH_0 . Переменные AcOH, AcO, H₂O, OH, H - начальные значения неизвестных.

Найдем решение при $\text{AcOH}_0 = 1 \times 10^{-8} \text{ mol}$:

$$\begin{pmatrix} \text{AcOHtest} \\ \text{AcOtest} \\ \text{H2Otest} \\ \text{OHtest} \\ \text{Htest} \end{pmatrix} := \text{ans}(\text{AcOH}_0, \text{AcOH}, \text{AcO}, \text{H2O}, \text{OH}, \text{H}) = \begin{pmatrix} 5.97132 \times 10^{-11} \\ 9.94029 \times 10^{-9} \\ 55.5 \\ 9.57146 \times 10^{-8} \\ 1.05655 \times 10^{-7} \end{pmatrix} \text{ mol} \quad \frac{\text{AcOHtest}}{\text{AcOH}_0} = 0.00597 \quad \frac{\text{AcOtest}}{\text{AcOH}_0} = 0.99403$$

Сделаем проверку:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_a} \cdot \frac{1}{V(\text{AcOH}_0)} \cdot \frac{\text{AcOtest} \cdot \text{Htest}}{\text{AcOHtest}} - 1 &= 0 & \frac{1}{K_{\text{water}}} \cdot \frac{\text{Htest}}{V(\text{AcOH}_0)} \cdot \frac{\text{OHtest}}{V(\text{AcOH}_0)} - 1 &= -1.11022 \times 10^{-16} \\ \frac{\text{H2Otest} + \text{OHtest}}{\text{H2O}_0} - 1 &= 0 & \frac{\text{AcOHtest} + \text{AcOtest}}{\text{AcOH}_0} - 1 &= 0 & \frac{\text{OHtest} + \text{AcOtest}}{\text{Htest}} - 1 &= -1.11022 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

Теперь у нас все готово для того, чтобы решить систему для диапазона значений концентраций $x = \text{AcOH}_0$, например, от $x_0 := 10^{-10} \text{ mol}$ до $x_1 := 10^1 \text{ mol}$.

Поскольку диапазон значений концентраций меняется в пределах нескольких порядков, дискретные значения x_i лучше всего задать в виде геометрической последовательности, а графики строить в логарифмическом масштабе.

$$\underline{\underline{N}} := 1111 \quad i := 0..N \quad j := 1..N \quad b := \sqrt[N]{\frac{x_1}{x_0}} \quad x_i := x_0 \cdot b^i$$

В данном случае не удастся подобрать универсальные начальные значения неизвестных, которые бы позволили конструкции "Given... Find" правильно решить систему во всем диапазоне значений параметра x .

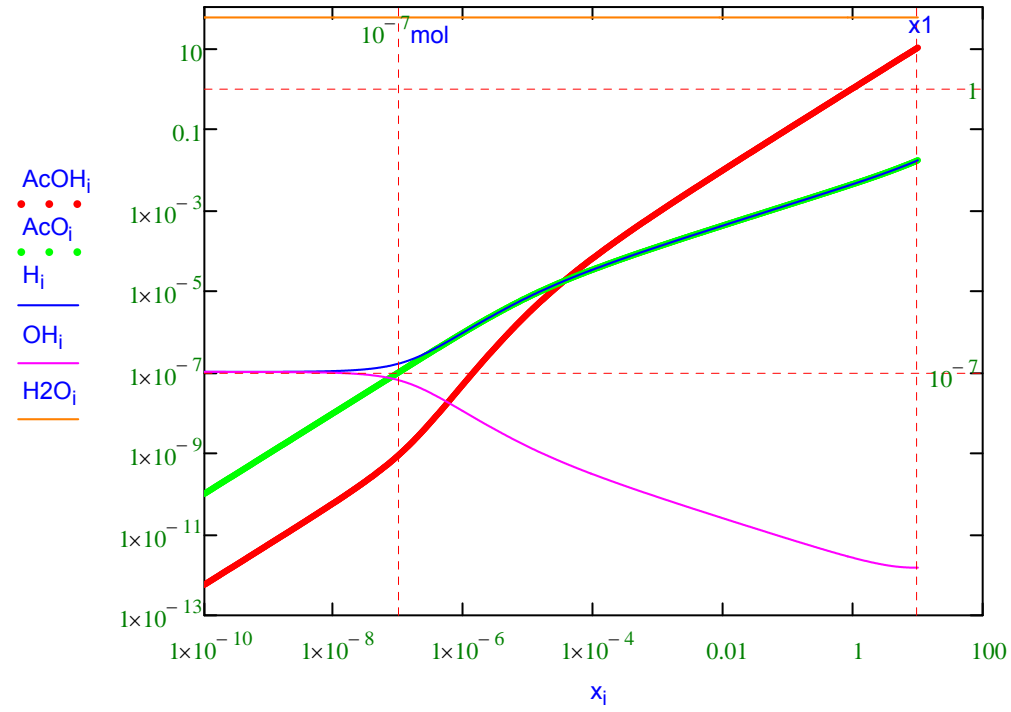
Поэтому мы решим систему сначала для $x_0 = 1 \times 10^{-10} \text{ mol}$, а затем предыдущее решение для x_{j-1} будем использовать в качестве начальных значений при поиске следующего решения для x_j .

$$\text{res}_0 := \text{ans}(x_0, \text{AcOH}, \text{AcO}, \text{H2O}, \text{OH}, \text{H}) \quad - \text{находим решение при } a = x_0 = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} : \quad \text{res}_0 = \begin{pmatrix} 5.68792 \times 10^{-13} \\ 9.94312 \times 10^{-11} \\ 55.5 \\ 1.00512 \times 10^{-7} \\ 1.00612 \times 10^{-7} \end{pmatrix} \text{ mol}$$

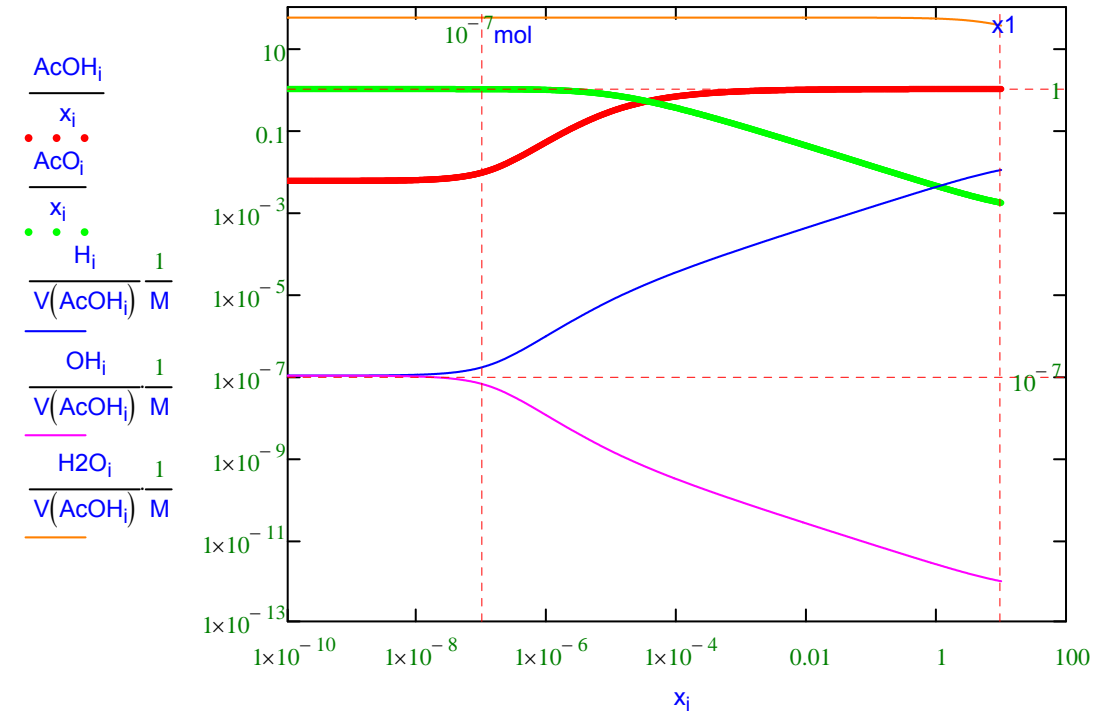
Теперь решаем систему при остальных значениях параметра x (x_1, x_2, \dots, x_N).

$$\text{res}_j := \text{ans}\left[x_j, (\text{res}_{j-1})_0, (\text{res}_{j-1})_1, (\text{res}_{j-1})_2, (\text{res}_{j-1})_3, (\text{res}_{j-1})_4\right] \quad \underline{\underline{\text{AcOH}}}_j := (\text{res}_j)_0 \quad \underline{\underline{\text{AcO}}}_j := (\text{res}_j)_1 \quad \underline{\underline{\text{H2O}}}_j := (\text{res}_j)_2 \quad \underline{\underline{\text{OH}}}_j := (\text{res}_j)_3 \quad \underline{\underline{\text{H}}}_j := (\text{res}_j)_4$$

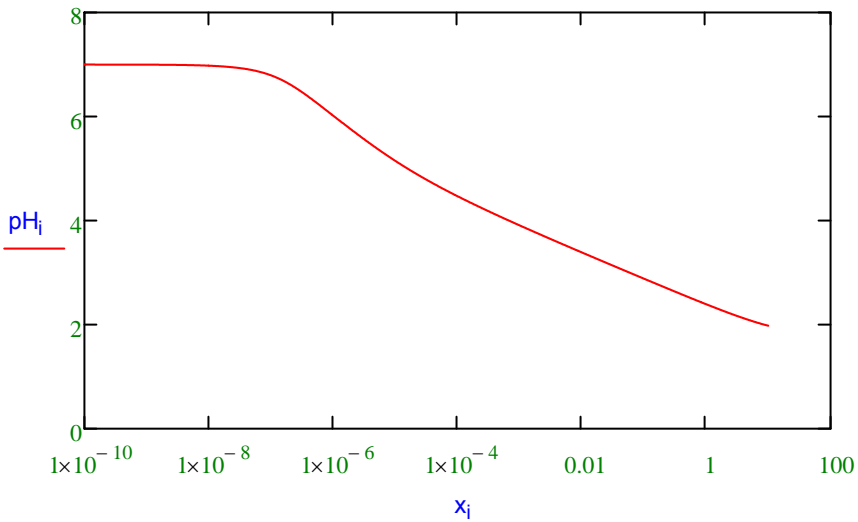
Остается построить графики решения.



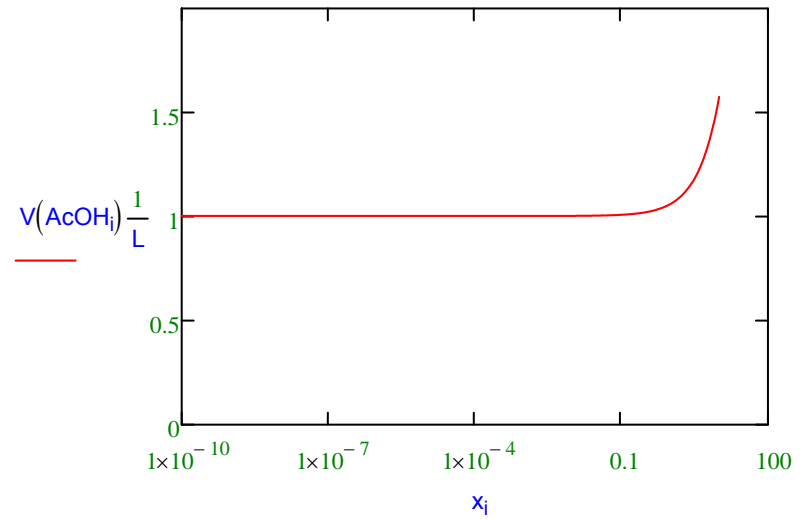
Нормированные графики



pH
$$\text{pH}_i := -\log\left(\frac{\text{H}_i}{V(\text{AcOH}_i) \cdot \frac{1}{M}}\right)$$



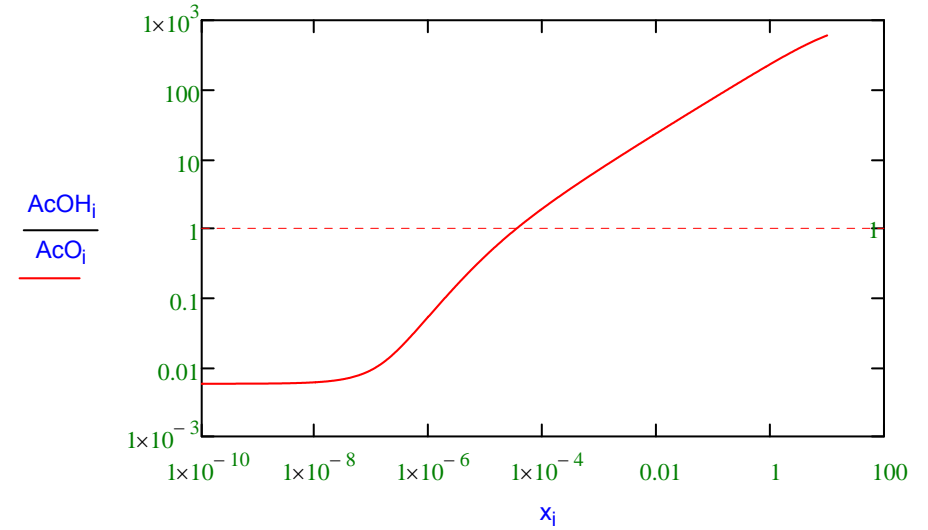
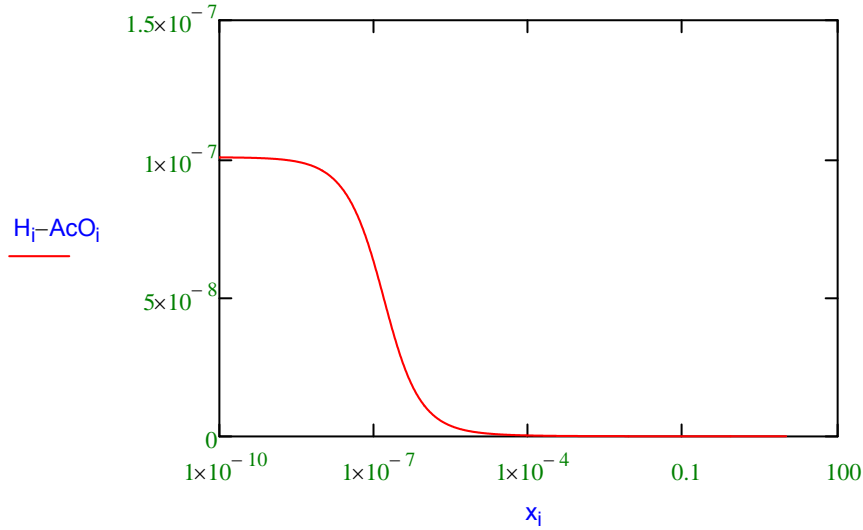
V, л



Из графиков видно, что концентрациях уксусной кислоты $< 10^{-7}$ М раствор, как и следовало ожидать, остается нейтральным, а кислота AcOH

диссоциирована на 99.6% ($\nu_{\text{AcOH}}/\nu_{\text{AcO}^-} = [\text{AcOH}]/[\text{AcO}^-] = \frac{H_0}{K_a \cdot V(\text{AcOH}_0)} = 0.00572 \sim \frac{10^{-7} \text{ M}}{K_a} = 0.0057$).

При концентрациях уксусной кислоты $> 10^{-7}$ М раствор опять же, как и следовало ожидать, становится кислым, причем $[\text{AcO}^-] \sim [\text{H}^+]$. Однако степень диссоциации AcOH снижается с ростом ее концентрации и при $[\text{AcOH}]_0 \sim 3.5 \cdot 10^{-5}$ М степень диссоциации уксусной кислоты становится равной 50%.



Несмотря на то, что мы можем получить решение задачи и при $C > 100$ М, оно, скорее всего, будет не совсем корректным, т.к., очевидно, при этих концентрациях должен сильно изменяться коэффициент активности уксусной кислоты?, а также константы диссоциации как AcOH , так и H_2O ?