

Задача X

Газированную воду «Колокольчик» получают, насыщая воду углекислотой под давлением 10 атм. В качестве подкислителя и усилителя вкуса добавляют моногидрат лимонной кислоты $C_3H_4OH(COOH)_3 \cdot H_2O$ до концентрации 6,30 г/л и вводят консервант – бензоат натрия, до 0,1% по массе. Константы кислотности составляют:

для угольной кислоты $K_1 = 10^{-6,4}$, $K_2 = 10^{-10,3}$

для лимонной кислоты $K_1 = 10^{-3,1}$, $K_2 = 10^{-4,8}$, $K_3 = 10^{-6,4}$

для бензойной кислоты $K = 10^{-4,2}$.

1. Оцените концентрацию (моль/л) углекислого газа в газированной воде в неоткупоренной бутылке, а также в бутылке, которую уже открыли (примите $p(CO_2) = 1$ атм). Константа Генри для углекислого газа составляет $K_H = 1,26 \cdot 10^6$ мм рт.ст.
2. Запишите уравнения возможных протолитических равновесий, имеющих место в данной системе, и выражения для констант этих равновесий.
3. Изобразите для всех кислот (лимонной, бензойной и угольной) распределительные диаграммы (графики зависимости мольной доли α каждой формы, имеющейся в растворе, от pH раствора).
4. Сделав различные разумные предположения (какие именно?), выведите выражение для оценки величины pH «Колокольчика» в открытой бутылке ($p(CO_2) = 1$ атм). Используйте при выводе выражения уравнения электронейтральности и материального баланса, а также данные распределительных диаграмм, построенных в п.3.

Решение:

1. Из уравнения $p(CO_2) = \chi(CO_2) \cdot K_H$ найдем мольную долю CO_2 в растворе, насыщенном при 10 атм (неоткупоренная бутылка):

$$\chi(CO_2) = \frac{p(CO_2)}{K_H} = \frac{10 \cdot 760}{1,25 \cdot 10^6} = 6,08 \cdot 10^{-3};$$

масса раствора $m_{p-ра} = 6,08 \cdot 10^{-3} \cdot 44 + (1 - 6,08 \cdot 10^{-3}) \cdot 18 = 17,89$ г; плотность разбавленного раствора ~ 1 г/мл.

Тогда $m_{p-ра} \approx V_{p-ра}$; $c(CO_2) = 6,08 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 / 17,89 = 0,34$ моль/л.

Если принять, что над водой в открытой бутылке находится углекислый газ, более тяжелый, чем воздух, под давлением 760 мм рт.ст., то

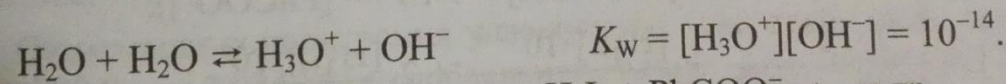
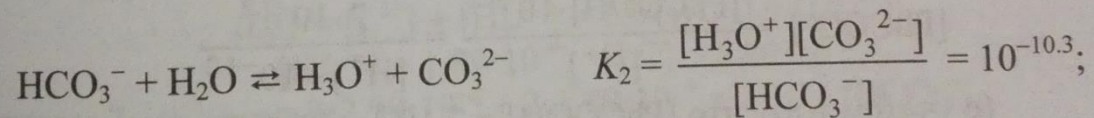
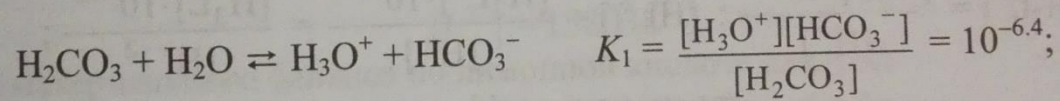
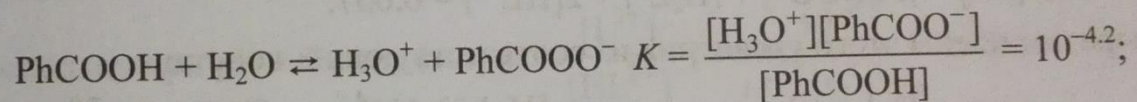
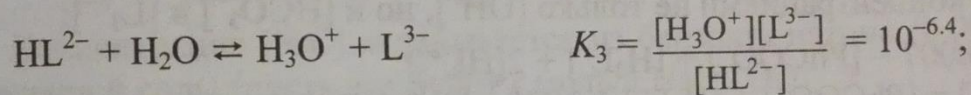
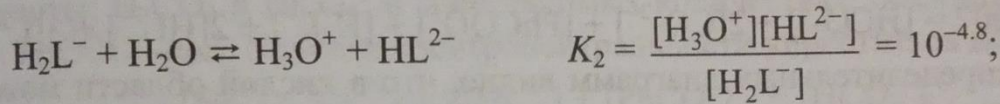
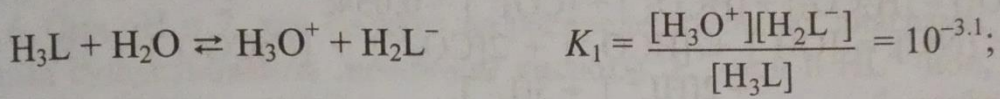
$$\chi(CO_2) = \frac{p(CO_2)}{K_H} = \frac{760}{1,25 \cdot 10^6} = 6,08 \cdot 10^{-4}.$$

Тогда масса раствора $m_{p-ра} = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot 44 + (1 - 6,08 \cdot 10^{-4}) \cdot 18 = 17,99$ г.

Считая объем раствора в мл приблизительно численно равным его массе в г, получим для откупоренной бутылки следующее значение:

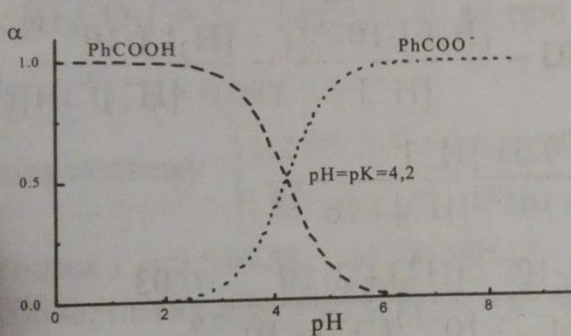
$$c(CO_2) = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 / 17,99 = 0,034 \text{ моль/л.}$$

2. Обозначим для простоты формулу трехосновной кислоты как H_3L , а ее анионы как H_2L^- , HL^{2-} , L^{3-} ; формула бензойной кислоты $PhCOOH$. Основные процессы:

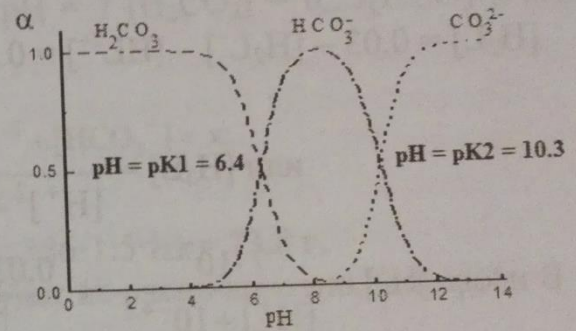


Возможны также реакции типа $H_3L + PhCOO^- \rightarrow$ и др.

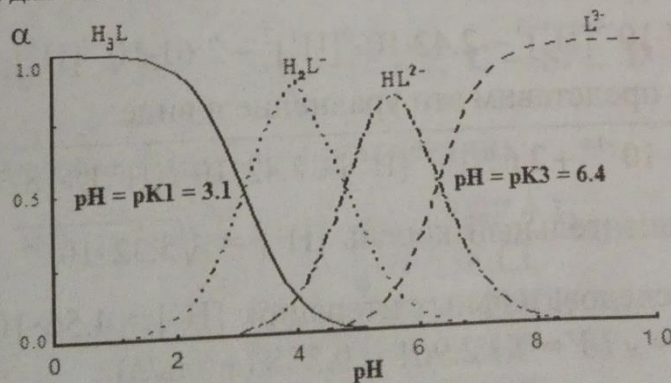
3.



Распределение форм для бензойной кислоты



Распределение форм для угольной кислоты



Распределение форм для лимонной кислоты

4. Здесь и далее будем считать для воды $\rho = 1$ г/мл.

$c_0(\text{H}_3\text{L}) = 6.3/210 = 0.030$ моль/л; $c_0(\text{PhCOOH}) = 1/144 = 0.007$ моль/л.

Запишем уравнения материального баланса для каждой из кислот и условие электронейтральности раствора:

$$c(\text{H}_3\text{L}) = [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_2\text{L}^-] + [\text{HL}^{2-}] + [\text{L}^{3-}] = 0.030;$$

$$c(\text{PhCOOH}) = [\text{PhCOOH}] + [\text{PhCOO}^-] = 0.007;$$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0.034;$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}] + 3[\text{L}^{3-}].$$

$$[\text{H}^+] + 0.007 = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}] + 3[\text{L}^{3-}].$$

Из распределительных диаграмм видно, что в кислой области можно пренебречь концентрациями не только $[\text{OH}^-]$, но и $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{L}^{3-}]$:

$$[\text{H}^+] + 0.007 = [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}]$$

$$\text{или } [\text{H}^+] = [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}] - 0.007.$$

Выразим члены этого уравнения из соответствующих констант:

$$[\text{H}_2\text{L}^-] = \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-3.1}}{[\text{H}^+]}; \quad [\text{HL}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{L}^-] \cdot 10^{-4.8}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-7.9}}{[\text{H}^+]^2};$$

$$[\text{PhCOO}^-] = \frac{[\text{PhCOOH}] \cdot 10^{-4.2}}{[\text{H}^+]} = \frac{7 \cdot 10^{-7.2}}{[\text{H}^+] + 10^{-4.2}}$$

(с учетом того, что $[\text{PhCOOH}] = 7 \cdot 10^{-3} - [\text{PhCOO}^-]$).

$$\text{Отсюда } [\text{H}^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7.2}}{[\text{H}^+] + 10^{-4.2}} + \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-3.1}}{[\text{H}^+]} + 2 \cdot \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-7.9}}{[\text{H}^+]^2} - 0.007.$$

Чтобы избавиться от $[\text{H}_3\text{L}]$, выразим ее из материального баланса:

$$[\text{H}_3\text{L}] = 0.03 - [\text{H}_2\text{L}^-] - [\text{HL}^{2-}] = 0.03 - \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-3.1}}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-7.9}}{[\text{H}^+]^2},$$

$$\text{или } [\text{H}_3\text{L}] = \frac{0.03 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + 10^{-3.1}[\text{H}^+] + 10^{-7.9}}.$$

$$\text{В итоге } [\text{H}^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7.2}}{[\text{H}^+] + 10^{-4.2}} + \frac{0.03 \cdot 10^{-3.1}[\text{H}^+] + 2 \cdot 10^{-7.9} \cdot 0.03}{[\text{H}^+] + 10^{-3.1}[\text{H}^+] + 10^{-7.9}} - 0.007,$$

что равносильно уравнению:

$$[\text{H}^+]^4 + 8.57 \cdot 10^{-4}[\text{H}^+]^3 - 2.42 \cdot 10^{-5}[\text{H}^+]^2 - 2.61 \cdot 10^{-9}[\text{H}^+] - 5.32 \cdot 10^{-14} = 0.$$

Для решения предположим, что