

Задача 3. (Автор Ю.Н.Медведев)

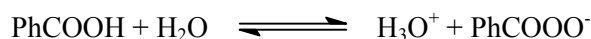
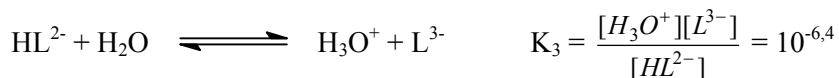
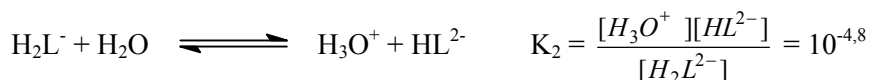
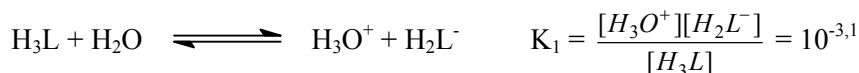
1. Из уравнения $P(\text{CO}_2) = \chi(\text{CO}_2) \times K_{\Gamma}$ найдем молярную долю CO_2 в растворе, насыщенном при 10 атм:

$$\chi(\text{CO}_2) = \frac{P(\text{CO}_2)}{K_{\Gamma}} = \frac{10 \times 760}{1,25 \times 10^6} = 6,08 \times 10^{-3}$$

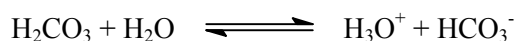
$$\chi(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{CO}_2)}{\nu(\text{CO}_2) + \nu(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{\nu(\text{CO})}{\nu(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{т.к. } \nu(\text{H}_2\text{O}) \gg \nu(\text{CO}_2))$$

Следовательно, на 1 моль CO_2 приходится $1/6,08 \times 10^{-3} = 164,5$ моль H_2O или 2961 г H_2O .

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:



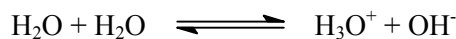
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PhCOO}^-]}{[\text{PhCOOH}]} = 10^{-4,2}$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,4}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,3}$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Возможны также реакции типа $\text{H}_3\text{L} + \text{PhCOO}^- \rightarrow$ и др.

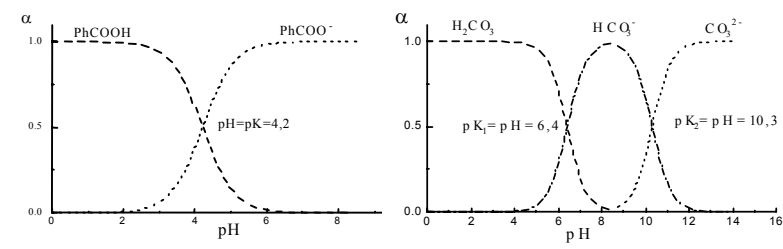


Рис.1. Распределение форм для бензойной кислоты.

Рис.2. Распределение форм для угольной кислоты.

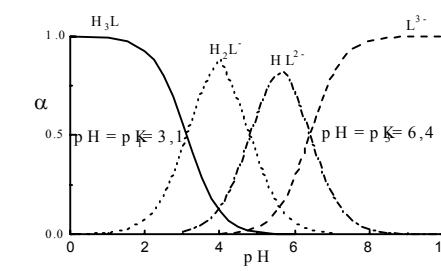


Рис.3. Распределение форм для лимонной кислоты.

4. $C_0(H_3L) = 0,03$ моль/л.

$C_0(PhCOOH) = 0,007$ моль/л.

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

$$C(H_3L) = [H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}] = 0,3$$

$$C(PhCOO^-) = [PhCOOH] + [PhCOO^-] = 0,007$$

$$C(H_2CO_3) = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,034$$

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [PhCOO^-] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}]$$

Из распределительных диаграмм видно, что в кислой области можно пренебречь концентрациями $[OH^-]$, $[HCO_3^-]$, $[L^{3-}]$. Тогда,

$$[H^+] + 0,007 = [PhCOO^-] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] \text{ или}$$

$$[H^+] = [PhCOO^-] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] - 0,007$$

Выразим члены этого уравнения из соответствующих констант:

$$[H_2L^-] = \frac{[H_3L] \cdot 10^{-3,1}}{[H^+]}$$

$$[HL^{2-}] = \frac{[H_2L^-] \cdot 10^{-4,8}}{[H^+]} = \frac{[H_3L] \cdot 10^{-7,9}}{[H^+]^2}$$

$$[PhCOO^-] = \frac{[PhCOOH] \cdot 10^{-4,2}}{[H^+]} = \frac{7 \cdot 10^{-7,2}}{[H^+] + 10^{-4,2}} \text{ (с учетом того, что } [PhCOOH] =$$

$$= 7 \times 10^{-3} - [PhCOO^-])$$

Тогда:

$$[H^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7,2}}{[H^+] + 10^{-4,2}} + \frac{[H_3L] \cdot 10^{-3,1}}{[H^+]} + 2 \times \frac{[H_3L] \cdot 10^{-7,9}}{[H^+]^2} - 0,007$$

Чтобы избавиться от $[H_3L]$, выразим ее из материального баланса:

$$[H_3L] = 0,03 - [H_2L^-] - [HL^{2-}] = 0,03 - \frac{[H_3L] \cdot 10^{-3,1}}{[H^+]} - \frac{[H_3L] \cdot 10^{-7,9}}{[H^+]^2}, \text{ или}$$

$$[H_3L] = \frac{0,03[H^+]^2}{[H^+]^2 + 10^{-3,1}[H^+] + 10^{-7,9}}$$

В итоге:

$$[H^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7,2}}{[H^+] + 10^{-4,2}} + \frac{0,03 \cdot 10^{-3,1}[H^+] + 2 \cdot 10^{-7,9} \cdot 0,03}{[H^+] + 10^{-3,1}[H^+] + 10^{-7,9}} - 0,007,$$

Что равносильно уравнению:

$$[H^+]^4 + 8,57 \times 10^{-4}[H^+]^3 - 2,42 \times 10^{-5}[H^+]^2 - 2,61 \times 10^{-9}[H^+] - 5,32 \times 10^{-14} = 0$$

Для решения представим его в виде:

$$[H^+]^4 = \frac{5,32 \cdot 10^{-14} + 2,61 \cdot 10^{-9}[H^+] + 2,42 \cdot 10^{-5}[H^+]^2 - 8,57 \cdot 10^{-4}[H^+]^3}{1}$$

Используя приближенный корень $[H^+] = \sqrt[4]{5,32 \cdot 10^{-14}} = 4,8 \times 10^{-4}$, методом последовательных итераций получаем

$$[H^+] = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ и } pH = 2,34.$$

Тогда $c(CO_2) = v/V = 1:2,961 = 0,338$ (моль/л).

После того, как бутылку открыли, можно считать давление газа равным 1 атм. Тогда:

$$\chi(CO_2) = \frac{1 \cdot 760}{1,25 \cdot 10^6} = 6,08 \times 10^{-4}, \text{ что отвечает } c(CO_2) = 0,034 \text{ (моль/л).}$$

5. Величина pH практически зависит только от содержания лимонной кислоты, поэтому pH после кипячения практически не изменится.

6. При $\text{pH} = 7$, как следует из распределительных диаграмм, основная форма существования лимонной кислоты — L^{3-} -ион и HL^{2-} -ион, угольной кислоты — H_2CO_3 и HCO_3^- в сопоставимых количествах, бензойной кислоты — PhCOO^- -ион.

Условие электронейтральности упроститься до вида:

$$[\text{Na}^+] = 3[\text{L}^{3-}] + 2[\text{HL}^{2-}] + [\text{PhCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-]$$

Концентрация $[\text{Na}^+]$ складывается из бензоата натрия ($7 \cdot 10^{-3}$ М) и добавленной соды (пусть это будет X моль/л NaHCO_3).

Поскольку при $\text{pH} = 7$ соотношение $\frac{[\text{L}^{3-}]}{[\text{HL}^{2-}]} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-7}} = 158$, то $[\text{L}^{3-}] = 158[\text{HL}^{2-}]$. Из материального

баланса по лимонной кислоте следует:

$$0,03 = [\text{L}^{3-}] + [\text{HL}^{2-}] = 158[\text{HL}^{2-}] + [\text{HL}^{2-}]$$

$$[\text{HL}^{2-}] = 1,89 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{L}^{3-}] = 2,99 \cdot 10^{-2}$$

В итоге:

$$7 \cdot 10^{-3} + X = 3 \cdot 2,99 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 1,89 \cdot 10^{-4} + 7 \cdot 10^{-3} [\text{HCO}_3^-]$$

Суммарная концентрация углекислоты (как свободной, так и связанной) составит 0,034 М (до добавления соды) + X (из NaHCO_3):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = 0,034 + X$$

т.к. $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{10^{-6,4}}$, то при $\text{pH} = 7$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,25[\text{HCO}_3^-]$, или $1,25[\text{HCO}_3^-] = 0,034 + X$.

$$\text{Решая систему: } \begin{cases} X = 3 \cdot 2,99 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 1,89 \cdot 10^{-4} + [\text{HCO}_3^-] \\ 1,25[\text{HCO}_3^-] = 0,034 + X \end{cases}$$

находим $X = 0,586$ М, $m(\text{NaHCO}_3) = 0,586 \cdot 1,5 \cdot 84 = 73,8$ (г).

Видимо, пить полученную водичку будет не очень приятно (хотя $\text{pH} = 7$).