

#### Задача 4. Равновесия в растворах мышьяковой кислоты (10 баллов)

Автор – Д.В.Кандаскалов

На графике представлена распределительная диаграмма (график зависимости доли As-содержащих частиц в растворе от pH раствора) для мышьяковой кислоты.



1. Определите каким As-содержащим частицам соответствуют графики I, II, III, IV.
2. По графику оцените все константы диссоциации мышьяковой кислоты.
3. Запишите точное математическое уравнение (через константы и  $[H^+]$ ) для кривой I (зеленая). Как можно упростить это уравнение при  $pH=2$ ?
4. При каком pH концентрация ионов гидроарсената превышает концентрацию ионов дигидроарсената в 2020 раз?
5. Рассчитайте pH водных растворов гидроарсената натрия с концентрациями 0.2020 M и  $10^{-6}$  M.
6. Хорошим ли буфером будет раствор  $H_3AsO_4 - KH_2AsO_4$ ? Объясните.
7. Нарисуйте схематически, кривую титрования  $H_3AsO_4$  щелочью ( $pH = f(V_{щелочи})$ ) и укажите на Вашем графике те значения pH, которые соответствуют  $pK_3$  и  $(pK_1+pK_2)/2$ .
8. Предполагается существование метамышьяковой кислоты  $HAsO_3$ . Сравните  $pK_1(H_3AsO_4)$  и  $pK_1(HAsO_3)$ , оценив численно на сколько эти pK отличались бы.
9. Возьмем в качестве растворителя жидкий аммиак. Какие частицы являются кислотой и основанием в этом веществе?
10. Как поменяется кислотная сила  $H_3AsO_4$  в аммиаке по сравнению с водой?

Решение

1. I -  $[H_3AsO_4]$ , II -  $[H_2AsO_4^-]$ , III -  $[HAsO_4^{2-}]$ , IV -  $[AsO_4^{3-}]$ .

2.  $pK_1=2,25$ ;  $pK_2=7$ ;  $pK_3=11,5$ .

Например, используя первую константу:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]}, \text{ пересечение графиков I и II означает, что}$$

$$[H_2AsO_4^-] = [H_3AsO_4] \Rightarrow K_1 = [H^+] \text{ или } pK_1 = pH.$$

3.

$$\begin{aligned} \alpha(H_3A) &= \frac{[H_3A]}{[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]} = \\ &= \frac{1}{\frac{[H_3A]}{[H_3A]} + \frac{[H_2A^-]}{[H_3A]} + \frac{[HA^{2-}]}{[H_3A]} + \frac{[A^{3-}]}{[H_3A]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3}} \end{aligned}$$

Из графика мы видим, что при  $pH=2$  существуют в основном 2 формы:  $H_3A$  и  $H_2A^-$ , тогда уравнение упростится:

$$\alpha(H_3A) = \frac{[H_3A]}{[H_3A] + [H_2A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1}$$

4. Используем ту константу диссоциации, где задействованы два аниона. Это будет  $K_2$ :

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_2 \cdot [H_2AsO_4^-]}{[HAsO_4^{2-}]} = \frac{10^{-7}}{2020} = 4,9 \cdot 10^{-11} \Rightarrow pH = 10,3$$

5. Запишем равновесие равновесия в растворе (учитывая автопротолиз воды):

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} \Rightarrow [AsO_4^{3-}] = \frac{K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H^+]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \Rightarrow [H_2AsO_4^-] = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{K_2};$$

$$[H^+] = [AsO_4^{3-}] - [H_2AsO_4^-] + [OH^-] = \frac{K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H^+]} - \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{K_2} + \frac{K_w}{[H^+]}. \text{ Отже:}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}] + K_w) \cdot K_2}{K_2 + [HAsO_4^{2-}]}}.$$

При условии  $K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}] \gg K_w = 10^{-14}$  и  $K_2 \ll [HAsO_4^{2-}]$  мы получим:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} \text{ или } pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}.$$

Для концентрации 0,2020 М следующие условия выполняются:

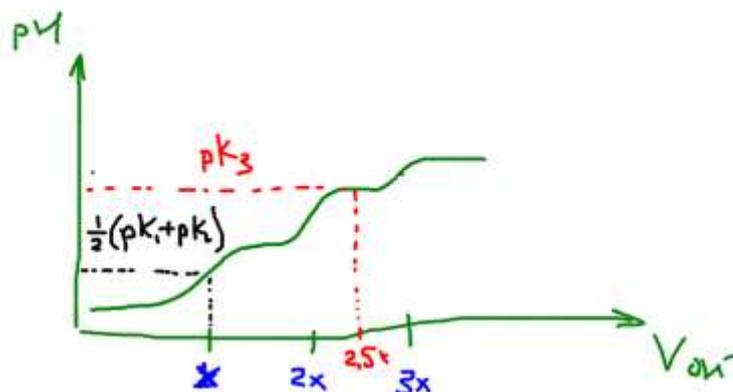
$$K_3 \cdot [\text{HAsO}_4^{2-}] \gg K_w = 10^{-14} \text{ и } K_2 \ll [\text{HAsO}_4^{2-}] \text{ тогда } pH = \frac{7 + 11,5}{2} = 9,25$$

Для концентрации  $10^{-6}$  М выполняется условие:  $K_3 \cdot [\text{HAsO}_4^{2-}] \ll K_w = 10^{-14}$ :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_2}{K_2 + [\text{HAsO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-7}}{10^{-7} + 10^{-6}}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л тоді } pH = 7,52.$$

6. Мышьяковая кислота довольно сильная по первой ступени ( $pK_1=2.25$ ), поэтому это будет слабый буфер, намного лучше использовать буфер по 2-й или 3-й степени дисоциации.

7.



Для  $0.5(pK_1+pK_2)$  это pH первой точки эквивалентности и для  $pK_3$  это 2,5-я эквивалентность (половиная эквивалентность после второй точки эквивалентности).

8. Такая кислота имела бы топологию  $\text{AsO}_2(\text{OH})$

$\text{XO}_n(\text{OH})_m$				
n	3	2	1	0
$K_{a1}$	очень большая	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-2} - 10^{-3}$	$\sim 10^{-7} - 10^{-9}$

Значит, была бы сильной кислотой ( $pK=-2$ ), что на 4-5 единицы больше, чем для  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

Ответ сильнее на 3-6 единицы принимается правильным

9. Запишем уравнение автопротолиза аммиака:  $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Кислота способна отдавать протон – это  $\text{NH}_4^+$ , основание способно принимать протон –  $\text{NH}_2^-$ .

10. Аммиак – более основной чем вода, тогда мышьяковая кислота будет в нем сильнее, чем в воде.