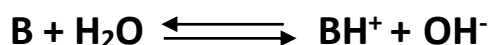


تبادل اسید-باز (قسمت چهارم)

محاسبه pH محلول بازهای ضعیف (شامل B و باز مزدوج اسیدهای ضعیف مانند A⁻)



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

تعیین pH با داشتن K_b و غلظت اولیه باز

Sample Problem 18.11

Determining pH from K_b and Initial [B]

PROBLEM: Dimethylamine, $(CH_3)_2NH$, a key intermediate in detergent manufacture, has a K_b of 5.9×10^{-4} . What is the pH of 1.5 M $(CH_3)_2NH$?

PLAN: Perform this calculation **as you did those for acids**. Keep in mind that you are working with K_b and a base.



Assumptions: $K_b \gg K_w$ so $[OH^-]_{\text{from water}}$ is negligible

$$[(CH_3)_2NH_2^+] = [OH^-] = x; [(CH_3)_2NH]_{\text{initial}} - x \approx [(CH_3)_2NH]_{\text{initial}}$$

SOLUTION:

| Concentration | $(CH_3)_2NH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(aq) + OH^-(aq)$ | | | |
|---------------|---|---|----|----|
| Initial | 1.50M | - | 0 | 0 |
| Change | -x | - | +x | +x |
| Equilibrium | 1.50 - x | - | x | x |

$$K_b = 5.9 \times 10^{-4} = \frac{[(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]}{[(CH_3)_2NH]}$$

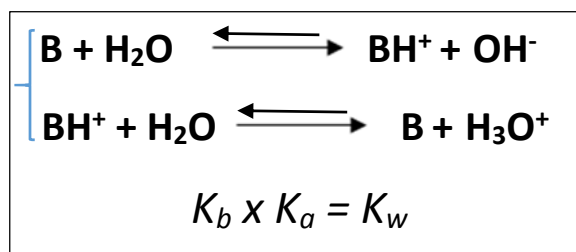
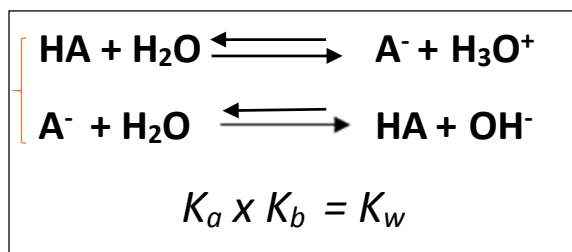
$$5.9 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{1.5 M} \quad x = 3.0 \times 10^{-2} M = [OH^-]$$

Check assumption: $3.0 \times 10^{-2} M / 1.5 M \times 100 = 2\%$

$$[H_3O^+] = K_w / [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 3.0 \times 10^{-2} = 3.3 \times 10^{-13} M$$

$$pH = -\log 3.3 \times 10^{-13} = 12.48$$

رابطه بین K_a و K_b برای اسید و باز مزدوج



تعیین pH محلول A^- (نمک اسید ضعیف یا باز مزدوج اسید ضعیف HA)

نمونه مسئله 12-18: تعیین pH محلول 0/25 مولار سدیم استات

نکته: نمک های محلول در آب به صورت یونی حل می شوند و تولید یون به میزان استوکیومتری

می کنند. بنابراین غلظت استات در آب برابر غلظت اولیه (غلظت تجزیه ای) نمک یعنی 0/25 مولار است.

Sample Problem 18.12

Determining the pH of a Solution of A^-

PROBLEM: Sodium acetate (CH_3COONa , or NaAc for this problem) has applications in photographic development and textile dyeing. What is the pH of 0.25 M NaAc ? K_a of acetic acid (HAc) is 1.8×10^{-5} .

PLAN: Sodium salts are soluble in water so $[\text{Ac}^-] = 0.25 \text{ M}$.

Write the association equation for acetic acid; use the K_a to find the K_b .

SOLUTION:

پیدا کردن K_b از روی K_a

| Concentration | $\text{Ac}^-(aq)$ | $+$ | $\text{H}_2\text{O}(l)$ | \rightleftharpoons | $\text{HAc}(aq)$ | $+$ | $\text{OH}^-(aq)$ |
|---------------|-------------------|-----|-------------------------|----------------------|------------------|-----|-------------------|
| Initial | 0.25 M | - | | | 0 | | 0 |
| Change | -x | - | | | +x | | +x |
| Equilibrium | 0.25 M - x | - | | | x | | x |

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.25 \text{ M} - x \approx 0.25 \text{ M}$$

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$5.6 \times 10^{-10} = x^2 / 0.25 \text{ M}$$

$$x = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

چک تقریب

Check assumption: $1.2 \times 10^{-5} \text{ M} / 0.25 \text{ M} \times 100 = 4.8 \times 10^{-3} \%$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 1.2 \times 10^{-5} = 8.3 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 8.3 \times 10^{-10} \text{ M} = 9.08$$

پیش بینی اسیدیته محلول نمکها

چند حالت:

- کاتیون نمک از باز قوی و آنیون نمک از اسید قوی ← محلول نمک خنثی است.
- کاتیون نمک از باز قوی و آنیون نمک از اسید ضعیف ← محلول نمک بازی است.
- کاتیون نمک از باز ضعیف و آنیون نمک از اسید قوی ← محلول نمک اسیدی است.
- کاتیون، کوچک و دارای بار مثبت زیاد باشد و آنیون نمک از اسید قوی ← محلول نمک اسیدی است.

- کاتیون نمک از باز ضعیف و آنیون نمک از اسید ضعیف ← میزان اسیدیته به مقدار نسبی K_a و K_b بستگی دارد.

- کاتیون نمک از باز قوی و آنیون نمک از اسید پلی پروتیک (نمک آنیون آمفی پروتیک) ← میزان اسیدیته به مقدار نسبی K_a و K_b آنیون آمفی پروتیک بستگی دارد.

مثال:

محلول نمکهای زیر اسیدی است یا بازی یا خنثی؟

- Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4

نمونه مسئله 13-18: پیش بینی قدرت اسیدی نسبی محلول های نمک

Sample Problem 18.13

Predicting Relative Acidity of Salt Solutions

PROBLEM: Predict whether aqueous solutions of the following are **acidic**, **basic**, or **neutral**, and write an equation for the reaction of any ion with water:

- (a) Potassium perchlorate, KClO_4
- (b) Sodium benzoate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$
- (c) Chromium (III) nitrate, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

PLAN: Consider the acid-base nature of the anions and cations. Strong acid-strong base combinations produce a neutral solution; strong acid-weak base, acidic; weak acid-strong base, basic.

SOLUTION:

- (a) The ions are K^+ and ClO_4^- , both of which come from a strong base (KOH) and a strong acid (HClO_4). Therefore the solution will be neutral.
- (b) Na^+ comes from the strong base NaOH while $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ is the anion of a weak organic acid. The salt solution will be basic.



- (c) Cr^{3+} is a small cation with a large + charge, so its hydrated form will react with water to produce H_3O^+ . Cl^- comes from the strong acid HCl . Acidic solution.



پیش بینی قدرت اسیدی نسبی محلول نمک از K_a و K_b یونها

Sample Problem 18.14

Predicting the Relative Acidity of Salt Solutions from K_a and K_b of the Ions

PROBLEM: Determine whether an aqueous solution of zinc formate, $Zn(HCOO)_2$, is acidic, basic, or neutral.

PLAN: Both Zn^{2+} and $HCOO^-$ come from weak conjugates. In order to find the relative acidity, write out the dissociation reactions and use the information in Tables 18.2 and 18.7.

SOLUTION:



$$K_a \text{ for } Zn(H_2O)_6^{2+} = 1 \times 10^{-9}$$

$$K_a \text{ for } HCOOH = 1.8 \times 10^{-4}; K_b = K_w / K_a = 1.0 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-4} = 5.6 \times 10^{-11}$$

K_a for $Zn(H_2O)_6^{2+} \gg \gg K_b$ for $HCOO^-$, therefore the solution is acidic.

جدول 18-8: رفتار نمکها در آب

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 18.8 The Behavior of Salts in Water

| Salt Solution: Examples | pH | Nature of Ions | Ion That Reacts with Water: Example |
|---|--|---|--|
| Neutral: NaCl, KBr, Ba(NO ₃) ₂ | 7.0 | Cation of strong base Anion of strong acid | None |
| Acidic: NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , CH ₃ NH ₃ Br | <7.0 | Cation of weak base Anion of strong acid | Cation: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ |
| Acidic: Al(NO ₃) ₃ , CrBr ₃ , FeCl ₃ | <7.0 | Small, highly charged cation Anion of strong acid | Cation: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ |
| Acidic/Basic: NH ₄ ClO ₂ , NH ₄ CN, Pb(CH ₃ COO) ₂ | <7.0 if $K_{a(\text{cation})} > K_{b(\text{anion})}$ >7.0 if $K_{b(\text{anion})} > K_{a(\text{cation})}$ | Cation of weak base (or small, highly charged cation) Anion of weak acid | Cation and anion: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ |
| Acidic/Basic: NaH ₂ PO ₄ , KHCO ₃ , NaHSO ₃ | <7.0 if $K_{a(\text{anion})} > K_{b(\text{anion})}$ >7.0 if $K_{b(\text{anion})} > K_{a(\text{anion})}$ | Cation of strong base Anion of polyprotic acid | Anion: $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ |

منبع:

فصل 18 کتاب شیمی عمومی تالیف سیلبربرگ