

## Практическое занятие № 14

### Растворы электролитов

#### Примеры решения задач

**Пример 1.** Рассчитайте pH 0,002 М раствора  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

**Решение.** Для вычисления pH растворов слабых электролитов используют формулу:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

и учитывают первую степень диссоциации:



Равновесную концентрацию ионов водорода  $\text{H}^+$  можно вычислить двумя способами:

1. Исходя из выражения для константы диссоциации (табл. 2).

Если принять концентрацию диссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  за  $c$  (моль/л), то в соответствии с уравнением диссоциации равновесные концентрации  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ , а равновесная концентрация недиссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  равна  $(0,002 - c)$ . Подставим эти значения в выражение константы диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{c^2}{(0,002 - c)} = 4,45 \cdot 10^{-7}.$$

Решением этого уравнения является  $c = [\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Следовательно,  $\text{pH} = 4,52$ .

2. Исходя из степени диссоциации.

Поскольку  $K_{\text{д}} < 10^{-4}$ , то в данном случае можно воспользоваться упрощенным уравнением Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c_0}} = \sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 10^{-3}}} = 1,49 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации концентрация ионов водорода  $\text{H}^+$  равна концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и концентрации диссоциированных по первой ступени молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

По определению степень диссоциации  $\alpha = \frac{c}{c_0} = \frac{[\text{H}^+]}{c_0}$ . Тогда, концентрация ионов водорода  $[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0 = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Искомое значение  $\text{pH} = -\lg 3 \cdot 10^{-5} = 4,52$ .

Второй способ решения позволяет избежать решения квадратного уравнения и получить дополнительную характеристику раствора – степень диссоциации ( $\alpha$ ).

**Пример 2.** Рассчитайте  $\text{pH}$  0,03 М серной кислоты.

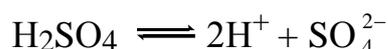
**Решение.** Серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – сильная двухосновная кислота, поэтому для расчета  $\text{pH}$  сильных электролитов используется строгая формула:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+},$$

где  $a = \gamma \cdot [\text{H}^+]$ .

Коэффициент активности ( $\gamma$ ) является функцией ионной силы раствора  $I$  и может быть определен по правилу ионной силы, согласно которому коэффициенты активности ионов одинакового заряда в растворах с одинаковой ионной силой равны по величине.

Сильные электролиты в растворе или расплаве полностью распадаются на ионы, и уравнение диссоциации записывается как необратимый процесс



Согласно уравнению, при полном распаде на ионы концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  составит 0,03 моль/л, а концентрация ионов водорода в два раза больше, то есть 0,06 моль/л. Ионная сила такого раствора равна:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (0,06 \cdot 1^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,09.$$

Коэффициенты активности – табличные данные. В таблице 1 имеются значения коэффициентов активности при  $I = 0,05$  и  $I = 0,1$ . Значения  $\gamma$  для  $I = 0,09$  определяются методом интерполяции, допуская линейную зависимость  $\gamma$  от  $I$  в данном интервале. Таким образом, для  $I = 0,09$ ,  $\gamma = 0,847$ .

Откуда  $\text{pH} = -\lg a = -\lg 0,847 \cdot 0,06 = 1,3$ .

**Пример 3.** Рассчитайте pH природной воды, если в 10 л растворено 11,2 л  $\text{CO}_2$  (н.у.).

**Решение.** При растворении  $\text{CO}_2$  в воде образуется раствор угольной кислоты  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$ .

Рассчитаем начальную концентрацию ( $c_0$ ) полученного раствора. Известно, что при нормальных условиях (н.у.) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Следовательно, концентрацию  $\text{CO}_2$  в воде и концентрацию  $\text{H}_2\text{CO}_3$  можно рассчитать из соотношения:

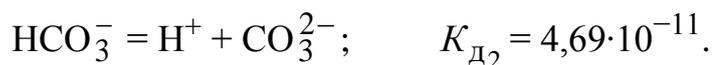
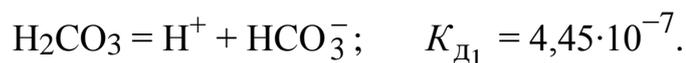
$$c_0 = \frac{V_{\Gamma}}{22,4 \cdot V_{\text{В}}},$$

где  $V_{\text{В}}$  – объем воды,  $V_{\Gamma}$  – объем  $\text{CO}_2$ .

Подставляя числовые значения, получаем:

$$c_0 = \frac{11,2}{22,4 \cdot 10} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Угольная кислота является слабым электролитом и диссоциирует в воде по двум ступеням:



Константа диссоциации  $K_{\text{д}_1} > K_{\text{д}_2}$ , поэтому pH полученного раствора рассчитываем по первой ступени диссоциации. Степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c_0}} = \sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрация ионов в растворе при растворении в воде углекислого газа

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0 = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Определим pH полученного раствора:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,5 \cdot 10^{-4} = 3,8.$$

По величине pH можно сделать вывод, что при растворении в воде углекислого газа получается раствор с кислой реакцией среды.

Таблица 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов  
в водных растворах

Электролит	$K_d$ (298 К)	Электролит	$K_d$ (298 К)
Кислоты		Основания (гидроксиды)	
HNO <sub>2</sub>	$4,6 \cdot 10^{-4}$	NH <sub>4</sub> OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HAIO <sub>2</sub>	$K_1 = 6 \cdot 10^{-13}$	Вода	$1,8 \cdot 10^{-16}$
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> Se	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	AgOH	$5 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub> S	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	Cr(OH) <sub>3</sub>	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
HClO	$5 \cdot 10^{-8}$	Cd(OH) <sub>2</sub>	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	LiOH	$6,8 \cdot 10^{-1}$
HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$	Ca(OH) <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-2}$

	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$		
$C_2H_2O_2$	$K_1 = 5,36 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,42 \cdot 10^{-5}$	$NH_2OH$	$8,9 \cdot 10^{-9}$

**Пример 4.** Рассчитайте как изменится pH 0,05 М раствора КОН при введении в него 0,05 моль/л КСl.

**Решение.** При добавлении к раствору щелочи сильного электролита КСl молярная концентрация  $OH^-$  не изменится. Однако возрастет ионная сила раствора, что приведет к уменьшению коэффициента активности ионов, снижению активности гидроксид-ионов ( $a_{OH^-}$ ) и, следовательно, к изменению pH.

1. Рассчитаем pH раствора чистой щелочи. Согласно уравнению диссоциации  $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ , концентрация  $OH^-$  равна 0,05 моль/л. Ионная сила данного раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05.$$

Для однозарядных ионов находим коэффициент активности (табл. 1)  $\gamma = 0,85$ . Тогда,

$$a = \gamma \cdot [OH^-] = 0,85 \cdot 0,05 = 0,043 \text{ и } pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg 0,043 = 1,37.$$

$$pH = 14 - 1,37 = 12,63.$$

2. Рассчитаем pH после добавления в раствор КОН соли КСl. Хлорид калия диссоциирует полностью:  $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$  и дает в раствор 0,05 моль/л ионов  $K^+$  и столько же ионов  $Cl^-$ . Следовательно, ионная сила такого раствора с учетом всех видов ионов станет равной

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{OH^-} \cdot z_{OH^-}^2 + c_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + c_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2) = 0,1$$

При такой ионной силе  $\gamma = 0,8$ ,  $pOH = -\lg 0,8 \cdot 0,05 = 1,4$ ,

$$pH = 14 - 1,4 = 12,60.$$

Таким образом, pH уменьшится с 12,63 до 12,6.

## Контрольные задания

**3-1.** Вычислите степень диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 0,05 М и 0,5 М растворах при 298 К. Сформулируйте, как степень диссоциации зависит от концентрации электролита.

**3-2.** Вычислите рН 0,01 М  $\text{LiOH}$  и 0,01 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Объясните различие в значениях рН для этих растворов.

**3-3.** Вычислите рН 0,05 М раствора  $\text{HNO}_3$  и 0,05 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Объясните различие в значениях рН.

**3-4.** Определите активность ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в некотором растворе при 298 К и рН = 4,6.

**3-5.** Рассчитайте ионную силу раствора и активности всех ионов в растворах следующего состава: 1) 0,005 М  $\text{HCl}$  и 0,001 М  $\text{CaCl}_2$ ; 2) 0,01 М  $\text{NaCl}$  и 0,005 М  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .

**3-6.** Напишите уравнения ступенчатой диссоциации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , а также выражения для констант диссоциации по каждой из ступеней.

**3-7.** Найдите молярную концентрацию раствора электролита, если степень его диссоциации ( $\alpha$ ) в этом растворе равна: а)  $\text{HF}$  ( $\alpha = 0,15$ ), б)  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\alpha = 0,1$ ), в)  $\text{HCOOH}$  ( $\alpha = 0,05$ ).

**3-8.** Вычислите при какой молярной концентрации серной кислоты недиссоциированными остаются: а) 50 % молекул кислоты, б) 80 % молекул кислоты.

**3-9.** Степень диссоциации в 0,05 М растворе  $\text{HCN}$  равна  $1,26 \cdot 10^{-4}$ . Определите при какой концентрации раствора она увеличится в 5 раз.

**3-10.** Рассчитайте концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  в 0,01 М растворах: а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , б)  $\text{HBrO}$ , в)  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**3-11.** Рассчитайте равновесные концентрации продуктов диссоциации по 1-ой и 2-ой ступеням в 0,01 М растворе угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

**3-12.** В 0,06 М растворе слабого бинарного электролита осталось недиссоциированных 0,055 моль/л молекул. Рассчитайте степень диссоциации в таком растворе.

**3-13.** Определите как изменится рН 0,03 М раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при разбавлении его в 10 раз?

**3-14.** Рассчитайте, как изменится рН 0,001 М раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  при добавлении к нему 0,04 моль/л  $\text{BaCl}_2$ .

**3-15.** Рассчитайте концентрацию ионов водорода  $\text{H}^+$  в водном растворе муравьиной кислоты, если ее степень диссоциации равна 0,03.

**3-16.** Рассчитайте молярную концентрацию ионов водорода в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (моль/л) составляет: а)  $10^{-4}$ ; б)  $3,2 \cdot 10^{-6}$ .

**3-17.** Рассчитайте pH растворов, в которых концентрация ионов  $H^+$  (моль/л) равна: а)  $2,7 \cdot 10^{-10}$ ; б)  $8,1 \cdot 10^{-3}$ .

**3-18.** Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г гидроксида натрия.

**3-19.** Рассчитайте в растворе  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ , pH которого равен 6,2.

**3-20.** Рассчитайте pH растворов, в которых концентрация ионов  $OH^-$  (моль/л) равна: а)  $5 \cdot 10^{-6}$ ; б)  $9,3 \cdot 10^{-9}$ .

**3-21.** В 3 л воды растворен 1 л углекислого газа (н.у.). Рассчитайте pH раствора.

**3-22.** В 7 л воды растворено 4 л углекислого газа (н.у.). Рассчитайте pH раствора.