

Практическое занятие № 14

Растворы электролитов

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте pH 0,002 М раствора H_2CO_3 .

Решение. Для вычисления pH растворов слабых электролитов используют формулу:

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

и учитывают первую степень диссоциации:



Равновесную концентрацию ионов водорода H^+ можно вычислить двумя способами:

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

Если принять концентрацию диссоциированных молекул H_2CO_3 за c (моль/л), то в соответствии с уравнением диссоциации равновесные концентрации $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$, а равновесная концентрация недиссоциированных молекул H_2CO_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 H^+ равна концентрации HCO_3^- и концентрации диссоциированных по первой ступени молекул H_2CO_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 (α).

Пример 2. Рассчитайте pH 0,03 М серной кислоты.

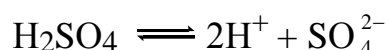
Решение. Серная кислота (H_2SO_4) – сильная двухосновная кислота, поэтому для расчета pH сильных электролитов используется строгая формула:

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

где $a = \gamma \cdot [\text{H}^+]$.

Коэффициент активности (γ) 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 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 γ для $I = 0,09$ определяются методом интерполяции, допуская линейную зависимость γ 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 CO_2 (н.у.).

Решение. При растворении 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 CO_2 в воде и концентрацию H_2CO_3 можно рассчитать из соотношения:

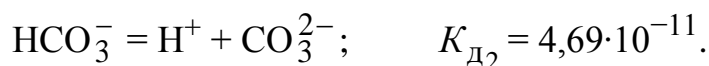
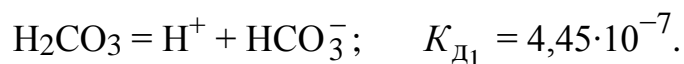
$$c_0 = \frac{V_{\Gamma}}{22,4 \cdot V_{\text{В}}},$$

где $V_{\text{В}}$ – объем воды, V_{Γ} – объем 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 ₂ | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | NH ₄ OH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| HAIO ₂ | $K_1 = 6 \cdot 10^{-13}$ | Вода | $1,8 \cdot 10^{-16}$ |
| H ₃ BO ₃ | $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$ | Al(OH) ₃ | $K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$ |
| HBrO | $2,1 \cdot 10^{-9}$ | Fe(OH) ₂ | $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| H ₂ SiO ₃ | $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$ | Fe(OH) ₃ | $K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$ |
| HCOOH | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | Cu(OH) ₂ | $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$ |
| H ₂ Se | $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$ | Ni(OH) ₂ | $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ |
| H ₂ SO ₃ | $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ | AgOH | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| H ₂ S | $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ | Pb(OH) ₂ | $K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$ |
| H ₂ CO ₃ | $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ | Cr(OH) ₃ | $K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$ |
| CH ₃ COOH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | Zn(OH) ₂ | $K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$ |
| HClO | $5 \cdot 10^{-8}$ | Cd(OH) ₂ | $K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ |
| HF | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | LiOH | $6,8 \cdot 10^{-1}$ |
| HCN | $4,9 \cdot 10^{-10}$ | Mn(OH) ₂ | $K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ |
| H ₃ PO ₄ | $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ | Ca(OH) ₂ | $4 \cdot 10^{-2}$ |

| | | | |
|-------------|--|----------|---------------------|
| | $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$ | | |
| $C_2H_2O_2$ | $K_1 = 5,36 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,42 \cdot 10^{-5}$ | 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 NH_4OH 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 LiOH и 0,01 М NH_4OH . Объясните различие в значениях рН для этих растворов.

3-3. Вычислите рН 0,05 М раствора HNO_3 и 0,05 М раствора CH_3COOH . Объясните различие в значениях рН.

3-4. Определите активность ионов H^+ и 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 HCl и 0,001 М CaCl_2 ; 2) 0,01 М NaCl и 0,005 М $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

3-6. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации H_3BO_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 (α) в этом растворе равна: а) HF ($\alpha = 0,15$), б) NH_4OH ($\alpha = 0,1$), в) 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 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) CH_3COOH , б) HBrO , в) NH_4OH .

3-11. Рассчитайте равновесные концентрации продуктов диссоциации по 1-ой и 2-ой ступеням в 0,01 М растворе угольной кислоты H_2CO_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 BaCl_2 .

3-15. Рассчитайте концентрацию ионов водорода 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.