

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Лекция 9

А.И. Малышев, проф. ОТИ НИЯУ МИФИ

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

[1, § 8.3—8.4].

Жидкие растворы подразделяют на растворы электролитов, способные проводить электрический ток, и растворы неэлектролитов, которые не электропроводны. Процесс распада электролита на ионы под действием молекул растворителя называется **электролитической диссоциацией**.

Количественно диссоциация характеризуется **степенью диссоциации α** , которая равна отношению концентрации молекул, распавшихся на ионы (**c**), к общей концентрации растворенного электролита (**c_0**): **$\alpha = c/c_0$** . По величине **α** электролиты делятся на две группы: *слабые* с **$\alpha < 1$** и *сильные* с **$\alpha = 1$** .

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

[1, § 8.3—8.4].

К сильным электролитам в водных растворах принадлежит подавляющее большинство солей, щелочи (основания *s*-элементов, кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$), такие неорганические кислоты, как HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и др.

К слабым электролитам в водных растворах относятся основания *d*-, *f*-, *p*-элементов, органические и многие неорганические кислоты, вода и комплексные ионы.

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИИАЦИИ

В растворах *слабых электролитов* устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации — ионами. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие



константа которого (*константа диссоциации*) связана с концентрациями соответствующих частиц соотношением:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИИАЦИИ

Если обозначить общую концентрацию электролита, например, слабой кислоты HA через C моль/л, то концентрации ионов H^+ и A^- равны

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C \text{ моль/л,}$$

а концентрация недиссоциированной части электролита будет равна $(C - C\alpha)$ моль/л, тогда константа и степень диссоциации связаны соотношением (закон разбавления Оствальда):

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad (1)$$

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИИАЦИИ

Если степень диссоциации $\alpha \leq 1$, то при приближенных вычислениях можно принять, что $1-\alpha \approx 1$. Тогда выражение закона разбавления упрощается:

$$K = \alpha^2 C, \quad (2)$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{K/C} \quad (3)$$

Последнее соотношение показывает, что при разбавлении раствора степень диссоциации электролита возрастает.

Используя выражение (3) можно определить $[H^+]$ и $[A^-]$ без предварительного вычисления α :

$$[H^+] = [A^-] = C \sqrt{K/C} = \sqrt{KC}. \quad (4)$$

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИИАЦИИ

Если степень диссоциации $\alpha < 1$, то расчет α и $[H^+]$ следует вести по формуле (1), которая приводит к квадратному уравнению:

$$C\alpha^2 + K\alpha - K = 0 \quad (5)$$

или

$$[H^+]^2 + K[H^+] - KC = 0 \quad (6)$$

Приближенными формулами (2), (3) и (4) можно пользоваться только при условии, что выполняется соотношение:

$$K/C \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ или } C/K \geq 1 \cdot 10^2$$

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Пример 1. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 *M* растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найти константу диссоциации кислоты и значение *pK*.

СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИИАЦИИ

Решение 1. Подставим данные задачи в уравнение закона разбавления

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 / (1 - 0,0132) = 1,77 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{откуда } pK = -\lg(1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75.$$

Расчет по приближенной формуле $K = \alpha^2 C$ приводит к близкому значению K

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$pK = 4,76$$

ВЛИЯНИЕ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ НА РАВНОВЕСИЕ ДИССОЦИАЦИИ

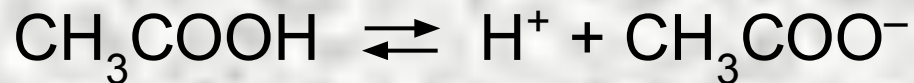
Вопрос:

Как повлияет добавление к раствору уксусной кислоты ее соли (например, ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$) на равновесие диссоциации



ВЛИЯНИЕ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ НА РАВНОВЕСИЕ ДИССОЦИАЦИИ

Прибавление к раствору уксусной кислоты ацетата натрия приведет к повышению концентрации ионов CH_3COO^- и, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие диссоциации



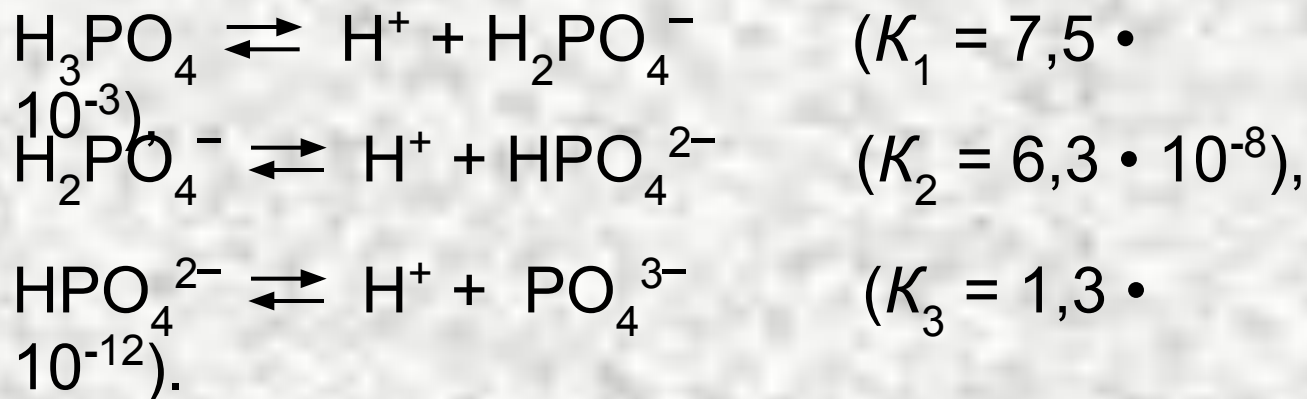
сместится влево.

Вывод. *Степень диссоциации слабого электролита уменьшается при добавлении к нему сильного электролита с одноименным ионом.*

ДИССОЦИАЦИЯ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ

В растворах многоосновных кислот (а также оснований, содержащих несколько OH-групп) устанавливаются ступенчатые равновесия.

Так, диссоциация ортофосфорной кислоты H_3PO_4 протекает в три ступени:



$$K_1 \gg K_2 \gg K_3 \quad (!!)$$

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества (молекул и ионов) в растворе возрастает.

Поэтому свойства растворов, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества (коллигативные свойства), такие, как $p_{\text{осм}}$, $\Delta p = p_0 - p_1$, $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$ проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных по концентрации растворах неэлектролитов.

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Эффект увеличения числа частиц в результате диссоциации учитывается в расчетах введением поправочного коэффициента Вант-Грффа i :

$$\begin{aligned}P_{\text{осм}} &= iCRT \\ \Delta T_{\text{кип}} &= iEC_m \\ \Delta T_{\text{зам}} &= iKC_m\end{aligned}$$

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита α соотношением:

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \text{ или } \alpha = (i - 1)/(k - 1)$$

где k — число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита (для KCl $k = 2$, для BaCl₂ и Na₂SO₄ $k = 3$ и т. д.).

СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. АКТИВНОСТЬ ИОНОВ

В растворах сильных электролитов даже при малой концентрации электролита заметно проявляются ***силы межионного взаимодействия.***

В результате ионы оказываются не вполне свободными в своем движении, и все свойства электролита, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать.

Поэтому для описания состояния ионов в растворе пользуются, наряду с концентрацией ионов, их ***активностью, a*** (моль/л), которая связана с его концентрацией C в растворе соотношением:

$$a = fC.$$

где ***f*** — коэффициент активности иона.

КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ИОНОВ

Коэффициенты активности ионов зависят от состава и концентрации раствора, от заряда и природы иона и от других условий.

Приближенно можно считать, что в разбавленных растворах ($C \leq 0,5$ моль/л) коэффициент активности иона в данном растворителе зависит только от **заряда иона (z)** и **ионной силы (I)** раствора :

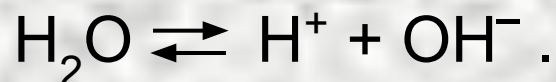
$$\lg f = - 0,5Z^2 \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} (C_1 z^2 + C_2 z^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2$$

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода, будучи очень слабым электролитом, в незначительной степени диссоциирует, образуя ионы водорода и гидроксид-ионы:



Этому процессу соответствует константа диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ с достаточной точностью равна общей концентрации воды, т. е.

$$1000/18 = 55,55 \text{ моль/л.}$$

В разбавленных водных растворах ее можно считать постоянной величиной. Тогда выражение для константы диссоциации воды преобразуется следующим образом:

$$[H^+] [OH^-] = K [H_2O] = K_B$$

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Константа K_B , равная произведению концентраций ионов H^+ и OH^- , представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется *ионным произведением воды*

В чистой воде при $25^\circ C$ $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Отсюда следует, что при $25^\circ C$ $K_B = 10^{-14}$.

Растворы, в которых $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л называются нейтральными. В кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, в щелочных растворах $[H^+] < [OH^-]$.

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вместо концентраций ионов H^+ и OH^- пользуются их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком; эти величины обозначаются символами **pH** и **pOH** и называются соответственно **водородным** и **гидроксильным** показателями:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] ; \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] .$$

Логарифмируя соотношение $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K_{\text{в}}$ и меняя знаки на обратные, получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{в}}$$

При 25°C $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; в нейтральных растворах **pH = 7**, в кислых — **pH < 7**, в щелочных — **pH > 7**.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ. pH

При необходимости более точных расчетов и при вычислении pH сильных кислот для характеристики состояния ионов H^+ в растворе следует вычислять не pH, а pa_{H^+} — величину, равную отрицательному логарифму активности ионов водорода в растворе:

$$pa_{H^+} = -\lg a_{H^+} = -\lg(f_{H^+} C_{H^+})$$

где C_{H^+} — равновесная молярная концентрация H^+ ,
 f_{H^+} — коэффициент активности ионов водорода, определяемый по правилу ионной силы из таблиц.

(См. решение п.9)

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ. pH

Для расчета **pH сильных кислот** находят активность ионов водорода a_{H^+} по формуле

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+}[\text{H}^+],$$

где $[\text{H}^+]$ — равновесная молярная концентрация H^+ с учетом полной диссоциации кислоты, f_{H^+} — коэффициент активности ионов водорода, определяемый по правилу ионной силы из таблиц.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Константа диссоциации циановодорода (синильной кислоты) равна $7,9 \cdot 10^{-10}$. Найти степень диссоциации HCN в 0,001 М растворе.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 1. Поскольку константа диссоциации HCN очень мала, то для расчета можно воспользоваться приближенной формулой:

$$\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-10} / 10^{-3}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты HOCl ($K = 5 \cdot 10^{-8}$).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 2. Найдем степень диссоциации HOCl :

$$\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} / 0,1} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Отсюда: $[\text{H}^+] = \alpha C = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Задачу можно решить и другим способом, воспользовавшись соотношением

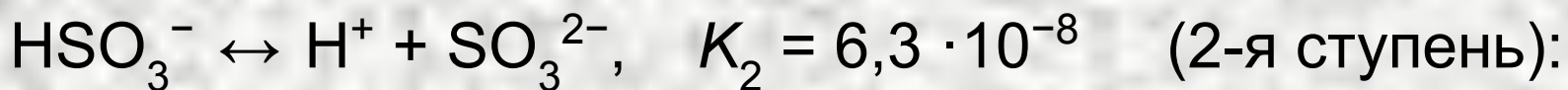
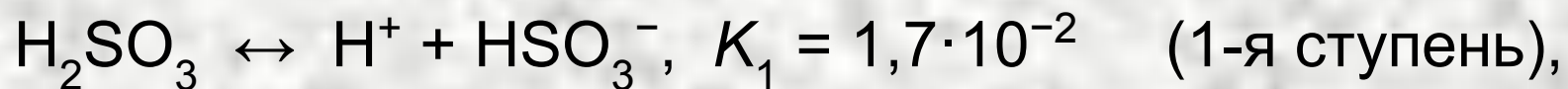
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C}$$

Тогда $[\text{H}^+] = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Оцените степень диссоциации α в 0,005 М и 0,05 М растворах сернистой кислоты H_2SO_3 .

Решение 3. Для решения следует использовать закон разведения Оствальда и значения констант диссоциации сернистой кислоты:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Поскольку $K_2 < K_1$, то диссоциацией кислоты по 2-й ступени можно в 1-м приближении пренебречь и рассчитывать α для 1-й ступени диссоциации. С другой стороны, значение K_1 относительно велико ($>10^{-4}$), поэтому расчет α следует проводить по строгой формуле Оствальда $K = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha)$, которая приводит к квадратному уравнению.

$$C\alpha^2 + K\alpha - K = 0$$

1) Для 0,005 М раствора:

$$\alpha_1 = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4c_1 \cdot K}}{2c_1} =$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

$$= \frac{-1,7 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1,7 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 0,81$$

Расчет по приближенной формуле ($K_1 \approx \alpha^2 c_0$) приводит к величине $\alpha > 1$, что не имеет смысла.

2) Для 0,05 М раствора:

$$\alpha_2 = \frac{-K_{\text{д}} + \sqrt{K_{\text{д}}^2 + 4c_2 \cdot K_{\text{д}}}}{2c_2} = 0,44$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Расчет по приближенной формуле дает $\alpha \approx 0,58$, что существенно отличается от рассчитанного выше. Нетрудно видеть, что с уменьшением концентрации слабого электролита α увеличивается. При бесконечном разбавлении раствора степень диссоциации стремится к единице: $\alpha_{\infty} = 1$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода в 0,2 М растворе муравьиной кислоты HCOOH ($K = 0,8 \cdot 10^{-4}$), если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль соли HCOONa ? Считать, что соль полностью диссоциирована.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 4. Исходную концентрацию ионов H^+ в растворе (до добавления соли) найдем по уравнению:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K/C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов водорода в растворе после добавления соли обозначим через x . Тогда концентрация недиссоциированных молекул кислоты будет равна $0,2 - x$. Концентрация же ионов HCOO^- будет равна $0,1 + x$. Подставив значения концентраций в выражение для константы диссоциации муравьиной кислоты, получим:

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x(0,1 + x)}{(0,2 - x)} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Так как $x \ll 0,1$ последнее выражение упрощается

$$K = 0,1x / 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4} ,$$

Откуда $x = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Сравнивая исходную концентрацию ионов водорода, с найденной, находим, что прибавление соли HCOONa вызвало уменьшение концентрации ионов водорода в $6 \cdot 10^{-3} / 3,6 \cdot 10^{-4}$, т. е. в 16,6 раза

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 5. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды кристаллизуется при $-0,23^{\circ}\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации ZnCl_2 .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 5. Найдем прежде всего моляльную концентрацию (го) соли в растворе. Поскольку молярная масса ZnCl_2 равна 136,3 г/моль, то

$$C_m = 0,85 \cdot 1000 / (136,3 \cdot 125) = 0,050 \text{ моль/кг.}$$

Теперь определим понижение температуры кристаллизации без учета диссоциации электролита (криоскопическая постоянная воды равна 1,86):

$$\Delta T_{\text{крист, выч}} = 1,86 \cdot 0,050 = 0,093^\circ\text{C.}$$

Сравнивая найденное значение с экспериментально определенным понижением температуры кристаллизации, вычисляем изотонический коэффициент i :

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 5.

$$i = \Delta T_{\text{крист}} / \Delta T_{\text{крист} \cdot \text{выч}} = 0,23 / 0,093 = 2,47$$

Теперь находим кажущуюся степень диссоциации соли:

$$\alpha = (i - 1) / (k - 1) = (2,47 - 1) / (3 - 1) = 0,735 .$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 6. Найти изотонический коэффициент для 0,2 М раствора электролита, если известно, что в 1 л этого раствора содержится $2,18 \cdot 10^{23}$ частиц (молекул и ионов) растворенного вещества.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 6. Число молекул электролита, взятых для приготовления 1 л раствора, равно $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,2 = 1,20 \cdot 10^{23}$; при этом в растворе образовалось $2,18 \cdot 10^{23}$ частиц растворенного вещества. Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз последнее число больше числа взятых молекул, т. е.

$$i = 2,18 \cdot 10^{23} / (1,20 \cdot 10^{23}) = 1,82$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 7. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л MgSO_4 и 0,01 моль/л MgCl_2 .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 7. Ионная сила раствора равна:

$$I = 0,5 (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 2^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = \\ = 0,5 (0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07$$

Коэффициент активности иона Mg^{2+} (и равный ему коэффициент активности иона SO_4^{2-}) найдем по формуле:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{K/C} = -0,5 \cdot 4 \sqrt{0,07} = -0,53 = \bar{1},47$$

$$f = 0,3$$

Аналогично находим коэффициент активности иона Cl^- :

$$\lg f = -0,5 \cdot 1 \sqrt{0,07} = -0,13 = \bar{1},87; \quad f = 0,74.$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 7.

Теперь, пользуясь соотношением $a = f \cdot C$, находим активность каждого иона:

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/л}.$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 8. Рассчитайте рН 0,002 М раствора H_2CO_3 .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 8. При расчетах pH растворов слабых электролитов можно с достаточной точностью использовать формулу $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ и учитывать только 1-ю степень диссоциации.

Запишем 1-ю стадию диссоциации слабой угольной кислоты:



Равновесную концентрацию ионов H^+ можно рассчитать двумя способами: непосредственно из выражения для $K_{\text{д}}$ и через степень диссоциации α .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Если принять концентрацию диссоциированных молекул H_2CO_3 за x (моль/л), то, в соответствии с уравнением диссоциации

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{HCO}_3^-] = x, \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &= (0,002 - x). \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в выражение для $K_{\text{д}}$, имеем:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x \cdot x}{0,002 - x} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

Решая это уравнение относительно x , получаем:

$$x = [\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-5}. \text{ Откуда } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4,52.$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

2. Поскольку $K_1 < 10^{-4}$ в данном случае можно рассчитать α по упрощенному выражению:

$$\alpha = \sqrt{K_1/c_0} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} / 2 \cdot 10^{-3}} = 1,49 \cdot 10^{-2}$$

В соответствии с уравнением диссоциации $[\text{H}^+] = \text{HCO}_3^-$ и равна концентрации диссоциированных по 1-й ступени молекул H_2CO_3 . Тогда, по определению:

$$\alpha = x/c_0 = [\text{H}^+] / c_0,$$

$$[\text{H}^+] = \alpha c_0 = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 2,98 \cdot 10^{-5} \approx 3 \cdot 10^{-5}.$$

Искомое значение $\text{pH} = -\lg 3 \cdot 10^{-5} = 4,52$. Оба способа приводят к одному и тому же значению pH , но 2-й позволяет избежать решения квадратного уравнения.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 9. Определить активность ионов водорода и значение $p a_{\text{H}^+}$ в $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворе HCl , содержащем, кроме того, $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л KCl}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 9. Для электролитов, состоящих из однозарядных ионов, значение ионной силы численно равно общей концентрации раствора; в данном случае

$$I = 2,5 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

При этой ионной силе коэффициент активности однозарядного иона равен 0,95 (см. табл.). Следовательно,

$$a_{\text{H}^+} = 0,95 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,38 \cdot 10^{-3}$$

Теперь находим значение $\text{p}a_{\text{H}^+}$:

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(2,38 \cdot 10^{-3}) = -\lg 2,38 + 3 = 2,62$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

При решении задач этого раздела следует в необходимых случаях пользоваться **таблицей** констант диссоциации электролитов по справочнику

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

512. Вычислить $[H^+]$, $[HSe^-]$ и $[Se^{2-}]$ в 0,05 *M* растворе H_2Se .

513. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л 0,005 *M* раствора уксусной кислоты добавить 0,05 моля ацетата натрия?

517. При 0°C осмотическое давление 0,1 н. раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определить кажущуюся степень диссоциации K_2CO_3 в растворе.

518. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, кристаллизуется при -0,13°C. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

532. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 моль/л CaCl_2 .

533. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1%-ном (по массе) растворе BaCl_2 . Плотность раствора принять равной единице.

540. Вычислить pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

541. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г NaOH . Диссоциацию щелочи считать полной.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

549. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 25 мл 0,5 *M* раствора HCl, 10 мл 0,5 *M* раствора NaOH и 15 мл воды. Коэффициенты активности ионов принять равными единице.

550. Вычислить pH 0,1 н. раствора уксусной кислоты, содержащего, кроме того, 0,1 моль/л CH_3COONa . Коэффициенты активности ионов считать равными единице.

ТЕСТЫ

Тест 523. Как соотносятся значения осмотического давления в 0,1 М растворах KNO_3 (P_1) и CH_3COOH (P_2):

а) $P_1 > P_2$; б) $P_1 = P_2$; в) $P_1 < P_2$

Тест 526. Какое расположение 0,01 М растворов указанных ниже веществ соответствует убыванию осмотического давления?

- а) CH_3COOH - NaCl - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - CaCl_2 ;
- б) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - CH_3COOH - NaCl - CaCl_2 ;
- в) CaCl_2 - NaCl - CH_3COOH - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
- г) CaCl_2 - CH_3COOH - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - NaCl .

Тест 524. Температуры кристаллизации одномолекулярных растворов циановодорода HCN и глюкозы $C_6H_{12}O_6$ близки. Какой вывод можно сделать относительно степени диссоциации HCN:

- а) степень диссоциации HCN близка к единице;
- б) степень диссоциации близка к нулю?

Тест 528. Указать правильное соотношение между значениями стандартного изменения энергии Гиббса для процессов диссоциации воды (ΔG_1°) и уксусной кислоты (ΔG_2):

- а) $\Delta G_1^\circ > \Delta G_2^\circ$; б) $\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ$; в) $\Delta G_1^\circ < \Delta G_2^\circ$.

Тест 552. Указать, какие из рядов перечисленных ниже кислот соответствуют возрастанию рН в растворах одинаковой молярной концентрации:

а) HCN , HF , HOCl , HCOOH , CH_2ClCOOH ;

б) HNO_3 , HNO_2 , CH_3COOH , HCN ;

в) HCl , CH_2ClCOOH , HF , H_3BO_3 .

Тест 553. В 0,01 н. растворе одноосновной кислоты $\text{pH} = 4$. Какое утверждение о силе этой кислоты правильно:

а) кислота слабая; б) кислота сильная?

Тест 554. Как изменится кислотность 0,2 н. раствора HCN при введении в него 0,5 моль/л KCN:

а) возрастет; б) уменьшится; в) не изменится?

Тест 555. Как надо изменить концентрацию ионов водорода в растворе, чтобы pH раствора увеличился на единицу:

а) увеличить в 10 раз; б) увеличить на 1 моль/л; в) уменьшить в 10 раз; г) уменьшить на 1 моль/л?

Тест 556. Сколько ионов водорода содержится в 1 мл раствора, pH которого равен 13:

а) 10^{13} ; б) $60,2 \cdot 10^{13}$; в) $6,02 \cdot 10^7$; г) $6,02 \cdot 10^{10}$?

Тест 557. Как изменится pH воды, если к 10 л ее добавить 10^{-2} моль NaOH:

а) возрастет на 2; б) возрастет на 3; в) возрастет на 4; г) уменьшится на 4?

Тест 558. Чему равен pH нейтрального раствора при 50°C:

а) 5,5; б) 6,6; в) 7,0?