

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

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

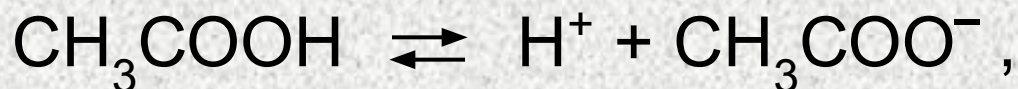
[1, § 8.3—8.4].

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  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  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 ДИССОЦИАЦИИ

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 ДИССОЦИАЦИИ

Если обозначить общую концентрацию электролита, например, слабой кислоты  $\text{HA}$  через  $C$  моль/л, то концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$  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 ДИССОЦИАЦИИ

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  $\alpha$  :

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

## СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Если степень диссоциации  $\alpha < 1$ , то расчет  $\alpha$  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:

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

## СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Пример 1. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М 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

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

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  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие диссоциации



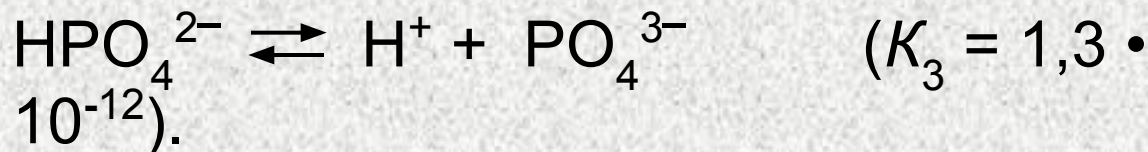
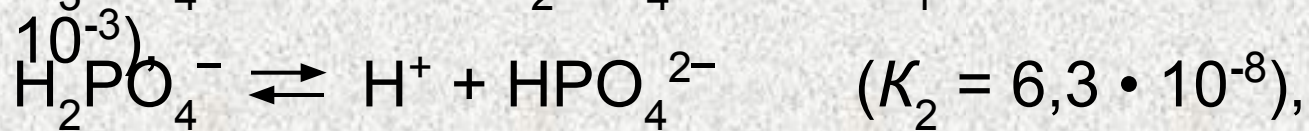
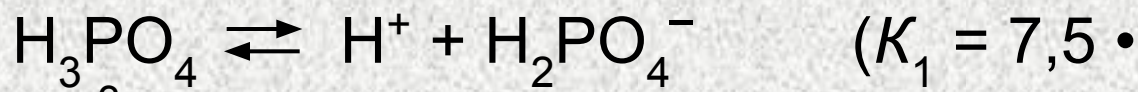
сместится влево.

**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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $\alpha$  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  $\text{KCl}$   $k = 2$ , для  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $k = 3$  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 :

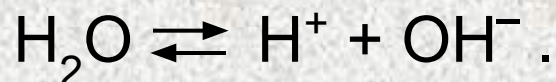
$$\lg f = - 0,5Z^2 \sqrt{I}$$

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



# 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  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  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  $25^\circ\text{C}$   $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ; 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  $a_{\text{H}^+}$  по формуле

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

где  $[\text{H}^+]$  — равновесная молярная концентрация  $\text{H}^+$  с учетом полной диссоциации кислоты,  $f_{\text{H}^+}$  — 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 M 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  $\text{HOCl}$  ( $K = 5 \cdot 10^{-8}$ ).

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 2. Найдем степень диссоциации  $\text{HOCl}$ :

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

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

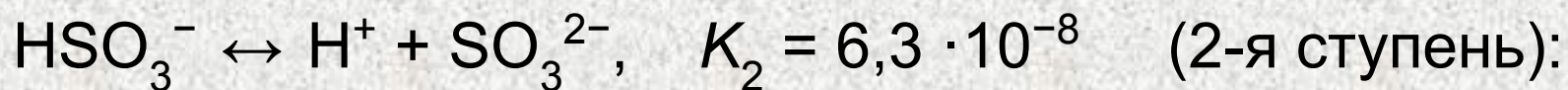
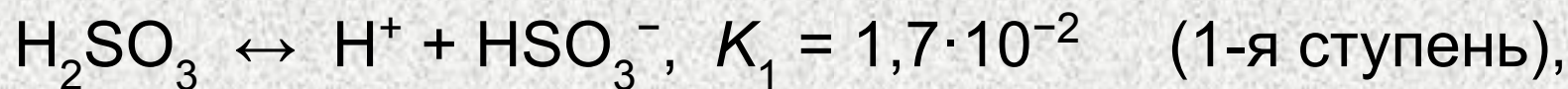
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C}$$

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  $\alpha$  в 0,005 М и 0,05 М растворах сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

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  $\alpha$  для 1-й ступени диссоциации. С другой стороны, значение  $K_1$  относительно велико ( $>10^{-4}$ ), поэтому расчет  $\alpha$  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:**

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

## 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  $\alpha$  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  $\text{HCOOH}$  ( $K = 0,8 \cdot 10^{-4}$ ), если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль соли  $\text{HCOONa}$ ? Считать, что соль полностью диссоциирована.



## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Р е ш е н и е 4. Исходную концентрацию ионов  $\text{H}^+$  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  $\text{HCOO}^-$  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  $\text{HCOONa}$  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  $\text{ZnCl}_2$ .

## 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

Решение 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:

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

## 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  $\text{MgSO}_4$  и 0,01 моль/л  $\text{MgCl}_2$ .



## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

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

$$I = 0,5 ( C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2 ) = \\ = 0,5 ( 0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02 ) = 0,07$$

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

Решение 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 pH 0,002 М раствора  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

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

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Если принять концентрацию диссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  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  $\alpha$  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  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . 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  $\text{pH}$ , 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,  $2,5 \cdot 10^{-3}$  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  $0^\circ C$  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  $-0,13^\circ C$ . 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  $\text{CaCl}_2$ .

**533.** Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1%-ном (по массе) растворе  $\text{BaCl}_2$ . 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  $\text{NaOH}$ . 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  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Коэффициенты активности ионов считать равными единице.

# ТЕСТЫ

**Тест 523.** Как соотносятся значения осмотического давления в 0,1 М растворах  $\text{KNO}_3$  ( $P_1$ ) и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $P_2$ ):

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)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  -  $\text{CaCl}_2$  ;  
б)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  -  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{CaCl}_2$  ;  
в)  $\text{CaCl}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ;  
г)  $\text{CaCl}_2$  -  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  -  $\text{NaCl}$  .

**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 ( $\Delta G_1^\circ$ ) и уксусной кислоты ( $\Delta G_2^\circ$ ):

- 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)  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ;

б)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCN}$ ;

в)  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**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, рН 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 рН 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 рН нейтрального раствора при 50°C:

а) 5,5; б) 6,6; в) 7,0?