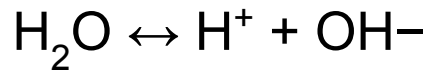


Физическая химия
Занятие 1
Продолжение продолжения

*Расчеты равновесий в водных
растворах
рН, рОН*

- Водородный показатель по определению: $pH = -\lg[H^+]$, где $[H^+]$ – концентрация катионов водорода в данном растворе.
- Так же вводится $pOH = -\lg[OH^-]$.

Диссоциация воды



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

При 25°C она равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Концентрация воды в 1 литре воды – 55,5(5) М.

Вполне логично считать, что при незначительной самодиссоциации равновесная концентрация воды будет примерно такой же.

Обозначим произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = 1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л · 55,56 моль/л = 10^{-14} моль²/л² = $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ (при 25 °С)

Ясно, что при диссоциации воды образуется равное количество катионов водорода и гидроксид-анионов: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$.

Поэтому при 25°C у воды (нейтрального раствора)

$$pH = pOH = 7.$$

Кроме того отсюда вытекает следующее свойство для водных растворов:

$$pH + pOH = 14,$$

поскольку $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ во всех водных растворах при 25°C

Сильнокислая среда: $pH = 0 - 5$

Слабокислая среда: $pH = 5 - 7$

Нейтральная среда: $pH = 7$

Слабощелочная среда: $pH = 7 - 9$ или 10 .

Сильнощелочная среда: $pH = 10 - 14$.

А вы знаете, что...

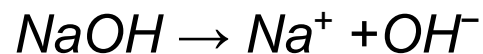
При повышении температуры самодиссоциация воды усиливается, соответственно, её константа увеличивается...

При 70°C константа диссоциации воды равна $15,8 \cdot 10^{-14}$.

!!! Найдите pH нейтрального раствора. !!!

Сильные кислоты. Сильные основания.

Допустим, что мы растворили в 1 литре воды 0,1 моль (4 г) едкого натра. Изменением объёма при растворении твёрдых веществ можно пренебречь. Тогда мы имеем раствор с концентрацией NaOH – 0,1 М.

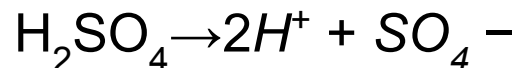


Тогда концентрация гидроксид-анионов в растворе будет равна 0,1 М.

Отсюда

$$pOH = -\lg(0,1) = 1, \text{ а } pH = 14 - pOH = 13.$$

Рассчитаем pH 0,0005 М раствора серной кислоты.



Получаем, что концентрация катионов водорода равна 0,001 (каждая молекула серной кислоты даёт 2 катиона водорода, об этом нельзя забывать). Тогда

$$pH = -\lg(0,001) = 3.$$

Проследим за изменением pH при уменьшении концентрации кислоты...

При $C(\text{HCl}) = 0,1$ $pH = 1$

При C

???

Проследим за изменением pH при уменьшении концентрации кислоты...

При $C(\text{HCl}) = 0,1$ $\text{pH} = 1$

При $C(\text{HCl}) = 0,01$ $\text{pH} = 2$

При $C(\text{HCl}) = 0,000001$ $\text{pH} = 6$

При $C(\text{HCl}) = 0,00000001$ $\text{pH} = 8??????$

Слабые основания и кислоты

- при растворении не распадаются на катионы и анионы до конца (не все молекулы подвергаются диссоциации).
- В растворе устанавливается равновесие между недиссоциировавшими молекулами и ионами, получившимися из диссоциировавших молекул:

Итак...

Найдём рН и степень диссоциации 0,01М раствора плавиковой кислоты HF. Её константа диссоциации равна

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 6,61 \cdot 10^{-4}.$$

Обозначим степень диссоциации через α . Тогда $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = C\alpha$, $[\text{HF}] = C(1-\alpha)$. Подставив эти выражения в формулу для константы диссоциации, получим

$$K = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha},$$

Откуда следует квадратное уравнение относительно α :

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

Решая его по стандартной формуле, получим

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4CK}}{2C} = 0,226.$$

Применение приближённой формулы даёт ошибку около 15%:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = 0,257.$$

Исходя из найденного значения степени диссоциации найдём рН раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(C\alpha) = -\lg 0,00226 = 2,65.$$

Соли

Все соли являются сильными электролитами, т.е. при растворении полностью переходят в раствор в виде ионов (нерастворимые соли также стоит отнести к сильным электролитам, так как они немного растворяются и при этом переходят в раствор только в форме катионов и анионов, т.е. они являются сильными нерастворимыми электролитами...).

Соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, NaCl, KBr, NaNO₃, K₂SO₄ и т.д.



Получающиеся катионы и анионы соответствуют сильным кислотам и основаниям,

поэтому они не подвергаются гидролизу, а рН их растворов остаётся нейтральным, т.е. при 25°C рН = 7.

Соль слабой кислоты и сильного основания

Рассчитаем pH 0.01 М раствора CH_3COONa

равновесия гидролиза:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

Концентрацию воды в растворе допускается считать величиной постоянной и не влияющей на равновесие, поэтому:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Теперь сделаем маленькую хитрость и домножим и числитель, и знаменатель на $[H^+]$:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]}$$

Теперь заметим, что $[OH^-][H^+] = K_w$, а $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{1}{\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}} = \frac{1}{K_{CH_3COOH}^a}$.

$$\text{Отсюда получаем: } K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}^a} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \approx 5,71 \cdot 10^{-10}$$

Теперь заметим другой факт, очевидный из уравнения гидролиза: $[CH_3COOH] = [OH^-]$, поэтому $[CH_3COOH][OH^-] = [OH^-]^2$.

Из соображений незначительности гидролиза можно положить:
 $[CH_3COO^-] = C_{CH_3COONa} = 0,01$.

$$\text{Теперь получаем: } K_{гидр} = 5,71 \cdot 10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{C_{CH_3COONa}} = \frac{[OH^-]^2}{0,01}$$

$$\text{Отсюда: } [OH^-] = \sqrt{K_{гидр} \cdot C_{CH_3COONa}} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-12}} \approx 2,4 \cdot 10^{-6}$$

*Аналогично для растворов солей
сильной кислоты и слабого основания*



$$[H^+] = \sqrt{C_{NH_4Cl} \cdot K_{гидр}}$$