

Лекция 16

Водородный показатель среды pH

План лекции

1. Ионное произведение воды.
2. Водородный показатель pH.
3. Расчет pH растворов сильных и слабых электролитов.

Ионное произведение воды.

Вода - очень слабый электролит. Диссоциирует в малой степени:

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ - *самоионизация* или *автопротолиз*.

$\Delta H^0_{298, \text{дисс}} = -55,9$ кДж; $\Delta S^0_{298, \text{дисс}} = -80,48$ Дж/К

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad \text{при } 25^\circ\text{C}$$

$a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} \Rightarrow$

$K_{\text{W}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ - *ионное произведение воды*

$$\Delta G^0_{\text{дисс}} = \Delta H^0_{\text{дисс}} - T\Delta S^0_{\text{дисс}} = -RT \lg K_{\text{W}}$$

$$\lg K_{\text{W}} = -55900/8,31 \cdot 298 - 80,48/8,31 \cdot 298$$

$$K_{\text{W}} = 10^{-14} \quad \text{при } 298\text{K} \quad K_{\text{W}} = 74 \cdot 10^{-14} \quad \text{при } 398\text{K}$$

$$K_{\text{W}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \Rightarrow a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{W}}} = 10^{-7} \quad \text{моль/л}$$

Ионы H^+ - носители кислотных свойств,

ионы OH^- - носители основных свойств.

Раствор - нейтральный, если $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$;

- кислый, если $a_{\text{H}^+} > a_{\text{OH}^-}$, $a_{\text{H}^+} > 10^{-7}$

- щелочной, если $a_{\text{H}^+} < a_{\text{OH}^-}$, $a_{\text{OH}^-} > 10^{-7}$.

-

Водородный показатель среды pH

Прологарифмируем ионное произведение:

$$\lg K_{\text{W}} = \lg a_{\text{H}^+} + \lg a_{\text{OH}^-} = -14$$

По определению: $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$ - *водородный показатель*;

$-\lg a_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$ - *показатель ионов OH*.

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$ - *логарифмическая форма ионного произведения воды*

Водородный показатель определяет характер реакции раствора.

При 295 К:

среда нейтральная, если $\text{pH} = 7$ ($a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ моль/л);

среда кислая, если $\text{pH} < 7$ ($a_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л);

среда щелочная, если $\text{pH} > 7$ ($a_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/л).

Расчет pH слабых и сильных кислот и оснований

1. Для слабых электролитов

а) для кислот: допускаем $a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+]$.

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c \approx \sqrt{K_{\text{д}} \cdot c} \text{ и } \text{pH} \approx -\lg [\text{H}^+].$$

в) для оснований: $[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c \approx \sqrt{K_{\text{д}} \cdot c}$ и $\text{pH} = 14 - \lg[\text{OH}^-]$.

Пример.

Рассчитать pH 0,05 М раствора HCN.

HCN - слабая кислота: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$.

$$K_{\text{д}} = 7,9 \cdot 10^{-10}; \quad \alpha = \sqrt{K_{\text{д}} / c} = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-10} / 0,05} = 1,26 \cdot 10^{-4}.$$

$$[\text{H}^+] = \alpha c = 1,26 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 = 6,3 \cdot 10^{-6}.$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 6,3 \cdot 10^{-6} = 5,18.$$

2. Для сильных электролитов

Определяют:

а) ионную силу раствора $I = 0,5 \cdot \sum (c_i \cdot z_i^2)$;

б) коэффициенты активности γ_{H^+} или γ_{OH^-} по таблице или по формулам;

в) активность $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+}$ или $a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-}$;

г) $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ или $\text{pH} = 14 - \lg a_{\text{OH}^-}$.

Пример.

Рассчитать pH 0,05 М раствора NaOH.

Сильный электролит: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{OH}^-} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$I = 1/2(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05.$$

По таблице для однозарядных ионов: $\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{OH}^-} = 0,85$.

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} = 0,85 \cdot 0,05 = 0,043$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = 1,37.$$

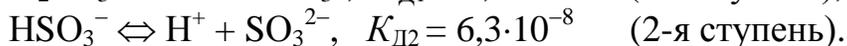
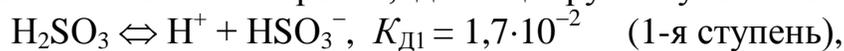
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{w}} - \text{pOH} = 14 - 1,37 = 12,63.$$

Задача.

Оцените степень диссоциации α по 1-й ступени в 0,005 М и 0,05 М растворах сернистой кислоты H_2SO_3 .

Решение.

Сернистая кислота - слабый электролит, диссоциирует ступенчато:



Значение $K_{\text{д1}}$ относительно велико ($> 10^{-4}$), поэтому расчет α следует проводить по строгой формуле Оствальда: $K_{\text{д}} = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha)$.

Для 0,005 М раствора:

$$\alpha_1 = \frac{-K_{\text{д}} + \sqrt{K_{\text{д}}^2 + 4c_1 \cdot K_{\text{д}}}}{2c_1} =$$

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

Расчет по приближенной формуле ($K_{\text{д}} \approx \alpha^2 c_0$) приводит к величине $\alpha > 1$ что не имеет смысла.

Для 0,05 М раствора:

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

Расчет по приближенной формуле дает $\alpha \approx 0,58$, что существенно отличается от рассчитанного выше.

Задача

Рассчитать рН 0,05 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Решение

$$0,05 \rightarrow 0,05 \quad 2 \cdot 0,05 \text{ моль/л}$$

$$I = 1/2(0,05 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,15;$$

$$\gamma_{\text{OH}^-} \approx 0,8 \quad (\text{по таблице для } I=0,1);$$

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} = 0,8 \cdot 0,1 = 0,08;$$

$$\text{pH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 - 1,1 = 12,9.$$

Задача (обратная).

Рассчитать концентрацию основания $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе с рН = 11,3 (принимая коэффициент активности $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,965$).

Решение.

Уравнение диссоциации: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

Определим сначала рОН раствора и активность ионов OH^- :

$$\text{pOH} = 14 - 11,3 = 2,7,$$

откуда $a_{\text{OH}^-} = 10^{-2,7}$ моль/л.

По определению $a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \rightarrow$

концентрация OH^- -ионов: $[\text{OH}^-] = 10^{-2,7} / 0,965 = 0,002$ моль/л.

Одна молекула $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при диссоциации дает два OH^- ,

следовательно, $c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = [\text{OH}^-] / 2 = 0,002 / 2 = 0,001$ моль/л.