

Расчет pH растворов сильных и слабых электролитов (кислот и оснований)

Сильные электролиты – все кислоты и основания, константы ионизации которых больше 10^{-2} .

В водных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- взаимосвязаны выражением ионного произведения воды

$$K_v = K_d \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,49 = 10^{-14}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

В чистой воде или нейтральном растворе

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В кислой среде

$$[H^+] > 10^{-7}, [OH^-] < 10^{-7}$$

В щелочной среде

$$[H^+] < 10^{-7}, [OH^-] > 10^{-7}$$

Для расчета концентрации ионов H^+ или OH^- используют значение отрицательного логарифма, который называется водородным или гидроксильным показателем соответственно

$$pH = -\lg[H^+] \quad pOH = -\lg[OH^-]$$

Так как $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, то для водных растворов выполняется соотношение

$$pH + pOH = 14$$

В растворах сильных электролитов ($\alpha \sim 1$) молярная концентрация ионов H^+ и OH^- практически равна молярной концентрации кислоты или основания и определяется как

$$[H^+] = C_{к-ты} \cdot \alpha \sim C_{к-ты}, [OH^-] = C_{осн} \cdot \alpha \sim C_{осн}$$

Для количественной характеристики реакции среды раствора сильного электролита используется водородный показатель

$$pH = -\lg a(H^+),$$

где $a(H^+)$ – активность ионов водорода, определяется как

$$a(H^+) = \gamma(H^+) \cdot [H^+],$$

где $[H^+]$ – равновесная молярная концентрация ионов H^+ , $\gamma(H^+)$ – коэффициент активности ионов водорода, определяемый по правилу ионной силы (определяется из таблиц).

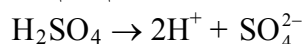
Для расчета pH щелочей используют соотношение

$$pH = 14 - pOH,$$

где $pOH = -\lg a(OH^-)$.

Пример 1. Рассчитайте pH 0,01 М раствора серной кислоты.

Решение. Серная кислота – H_2SO_4 – сильная двухосновная кислота, в растворе полностью распадается на ионы, и уравнение диссоциации записывают как необратимый процесс



Согласно уравнению при полном распаде на ионы концентрация ионов SO_4^{2-} составит 0,01 моль/л, а концентрация ионов $[\text{H}^+]$ – в 2 раза больше, т.е. 0,02 моль/л.

Расчет pH следует проводить по формуле

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg (\gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+])$$

Для определения коэффициента активности находим ионную силу раствора составит:

$$I = \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,03$$

Коэффициент активности γ_{H^+} (находим из справочной литературы) = 0,9

Тогда величина pH раствора серной кислоты составит

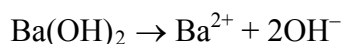
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg (\gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+]) = -\lg (0,9 \cdot 0,02) = 1,27$$

Если пренебречь активностью ионов водорода, то

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,02 = 1,22$$

Пример 2. Рассчитайте pH раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в 2 л которого содержится 1,713 г безводного гидроксида бария.

Решение. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – щелочь, сильный электролит, в растворе полностью диссоциирует по уравнению



Для определения молярной концентрации $[\text{OH}^-]$, вычислим молярную концентрацию щелочи

$$c_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1,713}{171,3 \cdot 2} = 0,005 \text{ моль/л}$$

Согласно уравнению при полном распаде на ионы концентрация ионов Ba^{2+} составит 0,005 моль/л, а концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ – в 2 раза больше, т.е. 0,01 моль/л.

Для расчета pH щелочей используем соотношение

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg a(\text{OH}^-) = 14 + \lg (\gamma(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-])$$

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + c_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2) = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015$$

Коэффициент активности γ_{OH^-} (находим из справочной литературы) = 0,87

Тогда величина pH раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ составит

$$\text{pH} = 14 + \lg (0,87 \cdot 0,01) = 11,93$$

Пример 3. Рассчитайте, как изменится pH 0,01 М раствора гидроксида натрия, если в 1 л такого раствора растворить 0,5845 г хлорида натрия.

Решение. NaOH – сильный электролит, щелочь. При добавлении к раствору щелочи сильного электролита NaCl молярная концентрация OH^- не изменится. Однако возрастет ионная сила раствора, что приведет к уменьшению коэффициента активности ионов, снижению активности ионов a_{OH^-} и, следовательно, к изменению pH раствора.

1. Рассчитаем сначала pH чистого раствора щелочи. Так как диссоциация протекает полностью согласно уравнению



то $[\text{OH}^-]$ равна молярной концентрации NaOH, и составляет 0,01 моль/л.

При величине ионной силы данного раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

коэффициент активности равен 0,9.

Тогда $a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] = 0,9 \cdot 0,01 = 0,009$ моль/л, а

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg 0,009 = 2,05$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,05 = 11,95$$

2. Теперь рассчитаем pH после добавления в раствор NaOH соли хлорида натрия. В водном растворе хлорид натрия диссоциирует нацело:



что дает в раствор $c_{\text{NaCl}} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,5845}{58,45 \cdot 1} = 0,01$ моль/л.

Следовательно, ионная сила такого раствора с учетом всех видов ионов станет равной:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2 + c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,02 \end{aligned}$$

При такой ионной силе коэффициент активности равен 0,8.

Тогда $a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 0,01 = 0,008$ моль/л, а

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg 0,008 = 1,1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,1 = 11,9.$$

Таким образом, pH раствора уменьшится с 11,95 до 11,9.

Слабые электролиты – кислоты и основания, константы ионизации которых меньше 10^{-4} .

Концентрации ионов H^+ (OH^-) и, следовательно, pH растворов слабых кислот (оснований) определяется не только концентрацией раствора, но и константой ионизации кислоты (основания), т.е. природой электролита.

Степень диссоциации (α) слабых электролитов связана с их концентрацией в растворе законом разбавления Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}},$$

где K_d – константа диссоциации (ионизации) слабой кислоты $K_{к-ты}$ или слабого основания $K_{осн}$, C – молярная концентрация (моль/л).

Для расчета pH растворов слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований используют, в основном, константу диссоциации по первой ступени.

Для слабой кислоты

$$[H^+] = \alpha \cdot C_{к-ты} = \sqrt{K_{к-ты} \cdot C_{к-ты}},$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{K_{к-ты} \cdot C_{к-ты}} = \frac{1}{2} (pK_{к-ты} - \lg C_{к-ты})$$

Для слабого основания

$$[OH^-] = \alpha \cdot C_{осн} = \sqrt{K_{осн} \cdot C_{осн}},$$

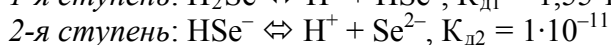
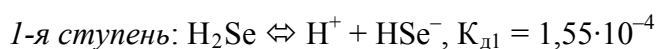
$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg \sqrt{K_{осн} \cdot C_{осн}} = 14 - \frac{1}{2} (pK_{осн} - \lg C_{осн})$$

Для электролитов, константы ионизации которых больше 10^{-4} , используется более строгое уравнение Оствальда расчета степени ионизации:

$$\alpha = \frac{-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4c \cdot K_d}}{2c}$$

Пример 4. Рассчитайте pH 0,001 М раствора селеноводородной кислоты.

Решение. Селеноводородная кислота – H_2Se – слабая двухосновная кислота, в растворе диссоциирует ступенчато:



При расчетах pH растворов слабых электролитов можно с достаточной степенью точности использовать формулу

$$pH = -\lg[H^+]$$

В соответствии с уравнением диссоциации по первой ступени концентрация ионов H^+ равна концентрации HSe^- и концентрации диссоциированных молекул H_2Se . Тогда, по определению: $\alpha = \frac{[H^+]}{C_{кис-ты}}$,

$$[H^+] = \alpha \cdot c_{кислоты} = \sqrt{K_{к-т} \cdot C_{к-ты}} = \sqrt{1,55 \cdot 10^{-4} \cdot 0,001} = 3,937 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 3,937 \cdot 10^{-4} = 3,4$$

Пример 5. Рассчитайте концентрацию раствора муравьиной кислоты с рН равным 3.

Решение. Муравьиная кислота HCOOH – слабый электролит, диссоциирует обратимо по уравнению



Из уравнения диссоциации видно, что при диссоциации одной молекулы кислоты возникает один катион H^+ и один анион HCOO^- . Так как по условию рН раствора равен 3, то концентрация данных ионов составляет $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = 10^{-3}$ моль/л. При этом концентрация диссоциированной кислоты также составляет 10^{-3} моль/л. Обозначив исходную концентрацию кислоты через x и учитывая, что в начальный момент продуктов диссоциации не было, находим, что при равновесии концентрация недиссоциированной кислоты $[\text{HCOOH}] = (x - 10^{-3})$ моль/л.

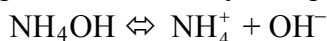
Запишем выражение для константы диссоциации муравьиной кислоты и подставим значения равновесных концентраций

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{x - 10^{-3}},$$

откуда $x = 0,0055$ моль/л, что соответствует молярной концентрации кислоты.

Пример 6. Рассчитайте, как изменится рН 0,01 М раствора NH_4OH при разбавлении его в 100 раз.

Решение. NH_4OH – слабый электролит, диссоциирует обратимо по уравнению:



Из уравнения диссоциации следует, что для расчета рН следует рассчитать равновесную концентрацию OH^- , а затем воспользоваться соотношением

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Найдем рН 0,01 М раствора NH_4OH , $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_{\text{осн}} = \sqrt{\frac{K_d}{c_{\text{осн}}}} \cdot c_{\text{осн}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,01}} \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

Тогда,

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 10,62$$

Теперь рассчитаем рН раствора, разбавленного в 100 раз, т.е. при концентрации NH_4OH равной 10^{-4} моль/л:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_{\text{осн}} = \sqrt{\frac{K_d}{c_{\text{осн}}}} \cdot c_{\text{осн}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}}} \cdot 10^{-4} = 4,2 \cdot 10^{-5}$$

Тогда,

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg 4,2 \cdot 10^{-5} = 9,62$$

Таким образом, при разбавлении раствора происходит уменьшение величины рН.