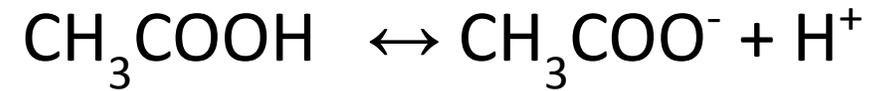


Физическая и коллоидная химия

занятие 5

Гатиатулин А. К.

Электролитическая диссоциация



$$K_{\text{дисс}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$C_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$\alpha = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / C_0$$

Сила электролитов

Сильные: $\alpha > 0.3$

$$K_a > 10^{-1}$$

Средние: $0.03 < \alpha < 0.3$

$$10^{-4} < K_a < 10^{-1}$$

Слабые: $\alpha < 0.03$

$$K_a < 10^{-4}$$

Активность — «эффективная» концентрация

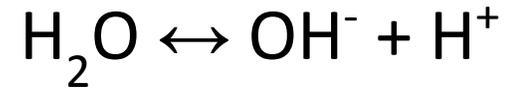
$$a = \gamma \cdot c$$

в разбавленных растворах $\gamma \approx 1$; $a \approx c$

Ряд силы кислот

Кислота	K_a
HI	10^{10}
HCl	10^7
H_2SO_4	$10^3; 1.2 \cdot 10^{-2}$
H_3PO_4	$8 \cdot 10^{-3}; 8 \cdot 10^{-8}; 4 \cdot 10^{-13}$
CH_3COOH	$1.7 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	$3 \cdot 10^{-7}; 5 \cdot 10^{-11}$
H_2O	$2 \cdot 10^{-16}$

Кислотность воды и растворов



$$K_{\text{дисс}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{O}]$$

Ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ \text{C)}$$

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) \approx -\log [\text{H}^+]$$

Нейтральная вода:

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

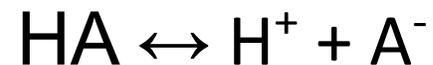
$$\text{pH} = 7$$

Задача

Рассчитать рН 0.1М раствора масляной (одноосновной) кислоты, если её степень диссоциации равна 1.5%.

Задача

Рассчитать pH 0.1M раствора масляной (одноосновной) кислоты, если её степень диссоциации равна 1.5%.



$$\alpha = [\text{A}^-] / C_0$$

$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot C_0 = 0.015 \cdot 0.1 = 0.0015$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 0.0015$$

$$\text{pH} \approx -\log [\text{H}^+] = -\log (0.0015) = 2.82$$

КИСЛОТЫ, ЩЁЛОЧИ И ШКАЛА pH

	рН	КОНЦЕНТРАЦИЯ H ⁺ МОЛЬ/Л	КОНЦЕНТРАЦИЯ OH ⁻ МОЛЬ/Л	ПРИМЕР
ЩЕЛОЧНАЯ Фиолетовый Синий Бирюзовый	14	1×10^{-14}	1	Очиститель слива 
	13	1×10^{-13}	0.1	Отбеливатель 
	12	1×10^{-12}	0.01	Аммиак 
	11	1×10^{-11}	0.001	Мыло 
	10	1×10^{-10}	1×10^{-4}	Антациды 
	9	1×10^{-9}	1×10^{-5}	Пищевая сода 
	8	1×10^{-8}	1×10^{-6}	Морская вода 
НЕЙТРАЛЬНАЯ Зелёный	7	1×10^{-7}	1×10^{-7}	Чистая вода 
КИСЛАЯ Жёлтый Оранжевый Красный	6	1×10^{-6}	1×10^{-8}	Моча(в среднем) 
	5	1×10^{-5}	1×10^{-9}	Чёрный кофе 
	4	1×10^{-4}	1×10^{-10}	Томатный сок 
	3	0.001	1×10^{-11}	Газированная вода 
	2	0.01	1×10^{-12}	Лимонный сок 
	1	0.1	1×10^{-13}	Желудочный сок 
	0	1	1×10^{-14}	Аккумуляторная кислота 



Электропроводность растворов

Закон Ома: $I = U/R$

Сопротивление проводника:

$$R = \rho \cdot L/S$$

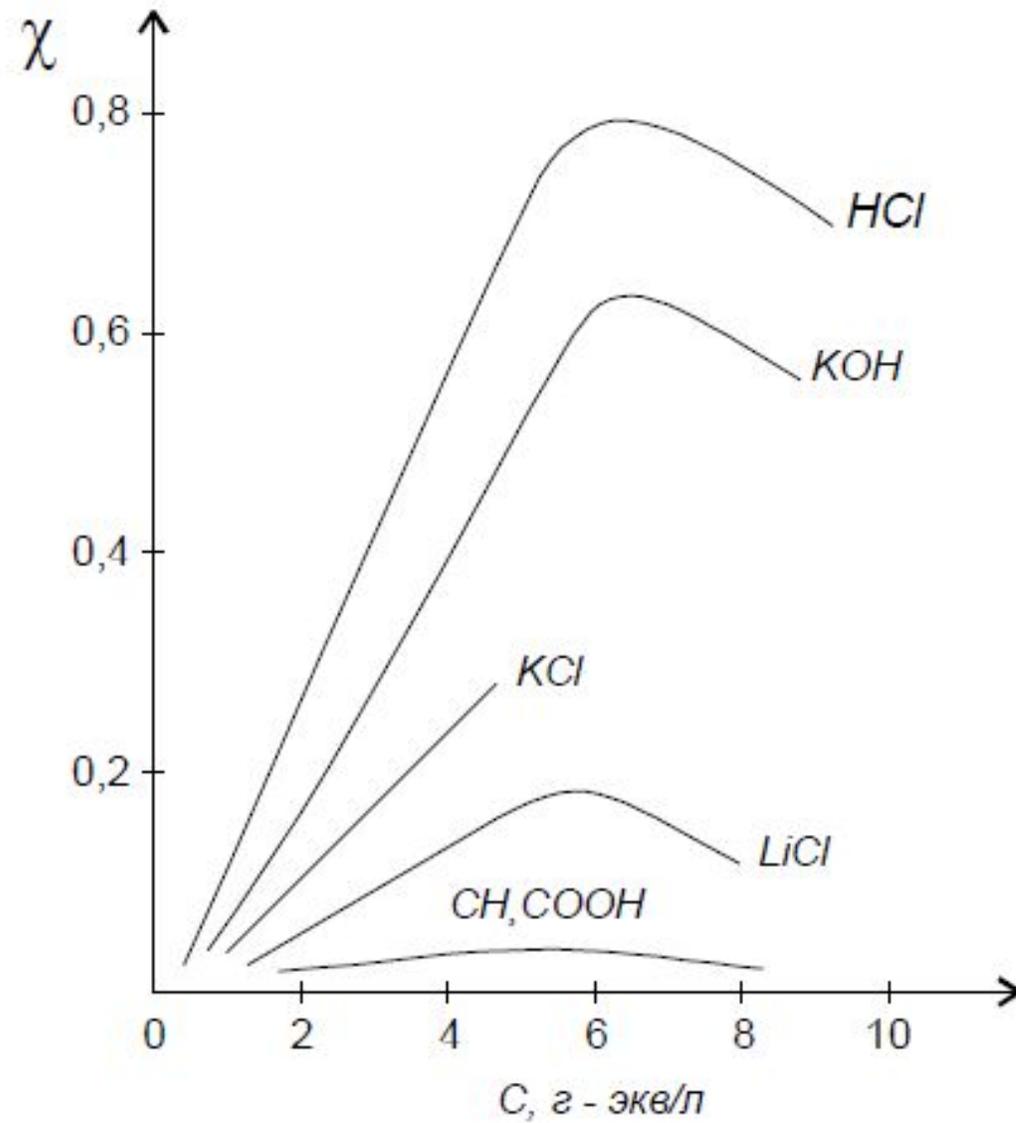
Проводимость

$$1/R = 1/\rho \cdot S/L$$

Удельная электропроводность:

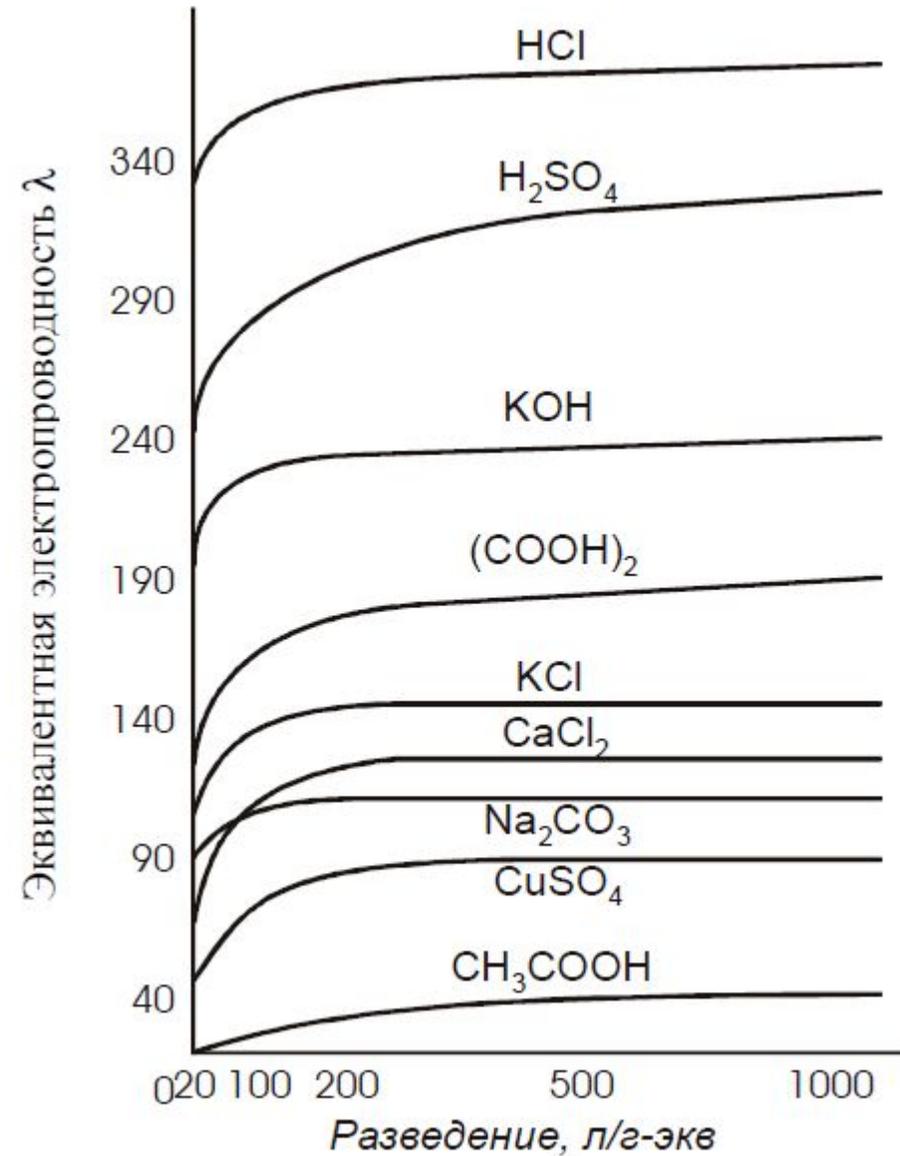
$$\chi = 1/\rho \quad [\text{См/м}]$$

Электропроводность растворов



Эквивалентная электропроводность

$$\Lambda = \chi / c$$

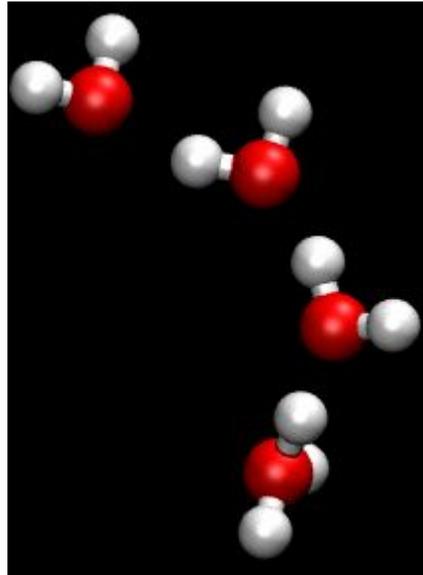


Эквивалентная электропроводность и подвижность ионов

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{+} + \Lambda_{-}$$
$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}$$

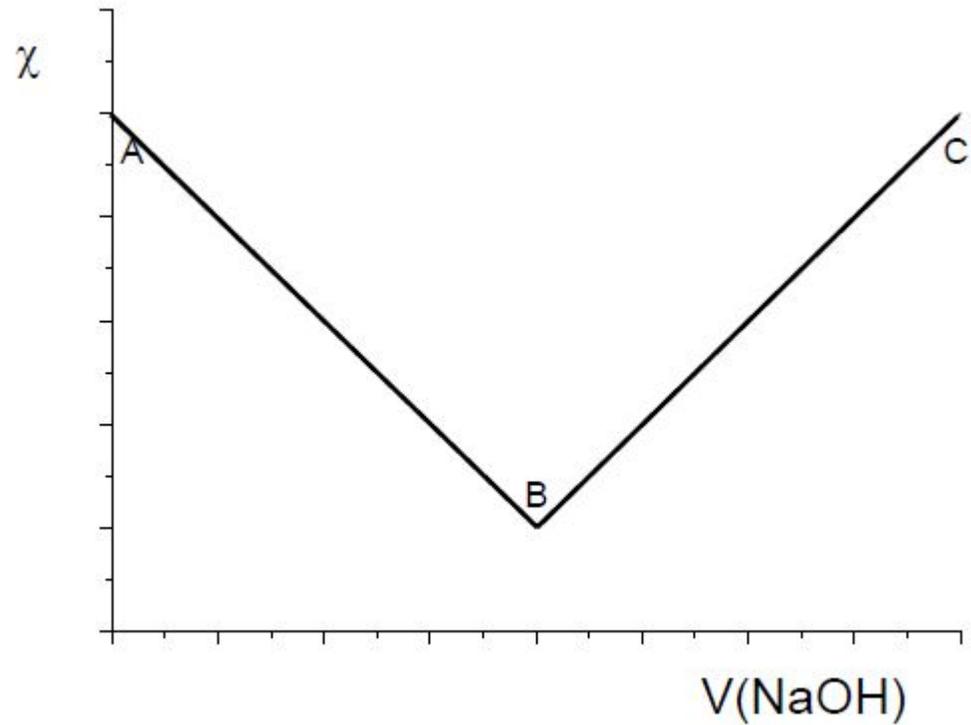
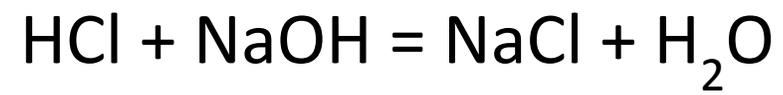
Катион	l_{+}	Анион	l_{-}
H ⁺	315	OH ⁻	174
Li ⁺	32,6	Cl ⁻	65,5
Na ⁺	43,5	Br ⁻	67,0
K ⁺	64,6	I ⁻	66,5
NH ₄ ⁺	64,6	NO ₃ ⁻	61,7
Ag ⁺	54,3	SCN ⁻	56,6
1/2Mg ²⁺	45,0	CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2Ca ²⁺	51,0	HCOO ⁻	47,0
1/2Ba ²⁺	55,0	^{1/2} SO ₄ ²⁻	68,0
1/2Zn ²⁺	46,0	^{1/2} C ₂ O ₄ ²⁻	72,0
1/2Cd ²⁺	46,0	^{1/2} CO ₃ ²⁻	70,0
1/2Cu ²⁺	46,0	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	31
1/3Fe ³⁺	61,0	F ⁻	47,6
1/3Al ³⁺	40,0	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,5

Аномальная подвижность H^+ и OH^-

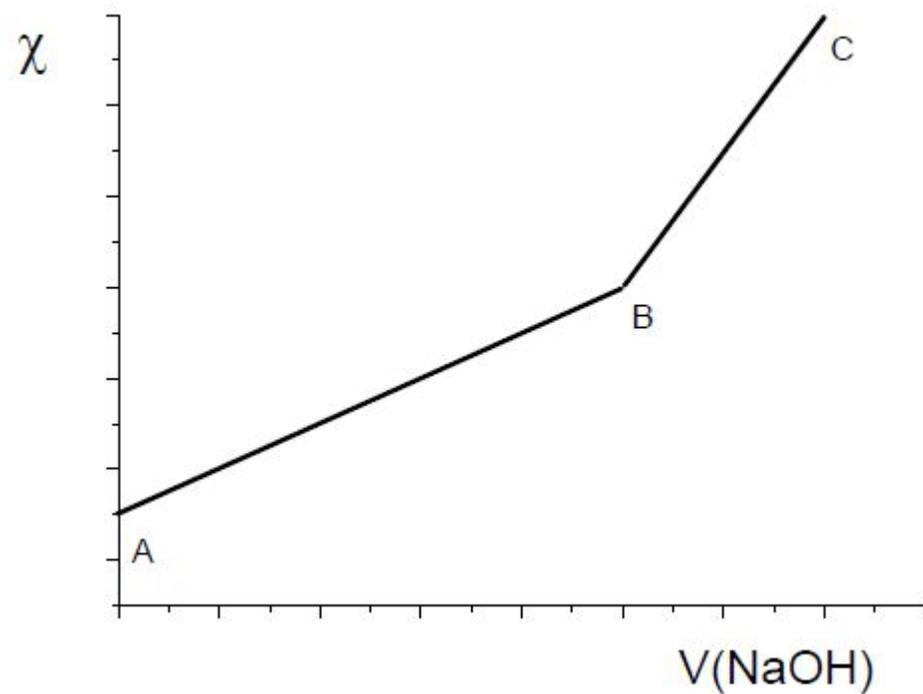
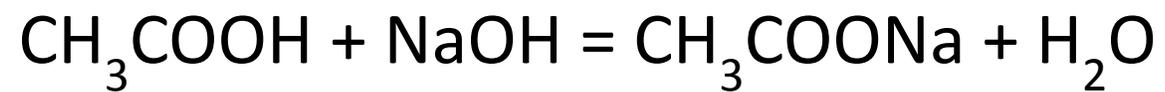


эстафетный механизм

Кондуктометрическое титрование

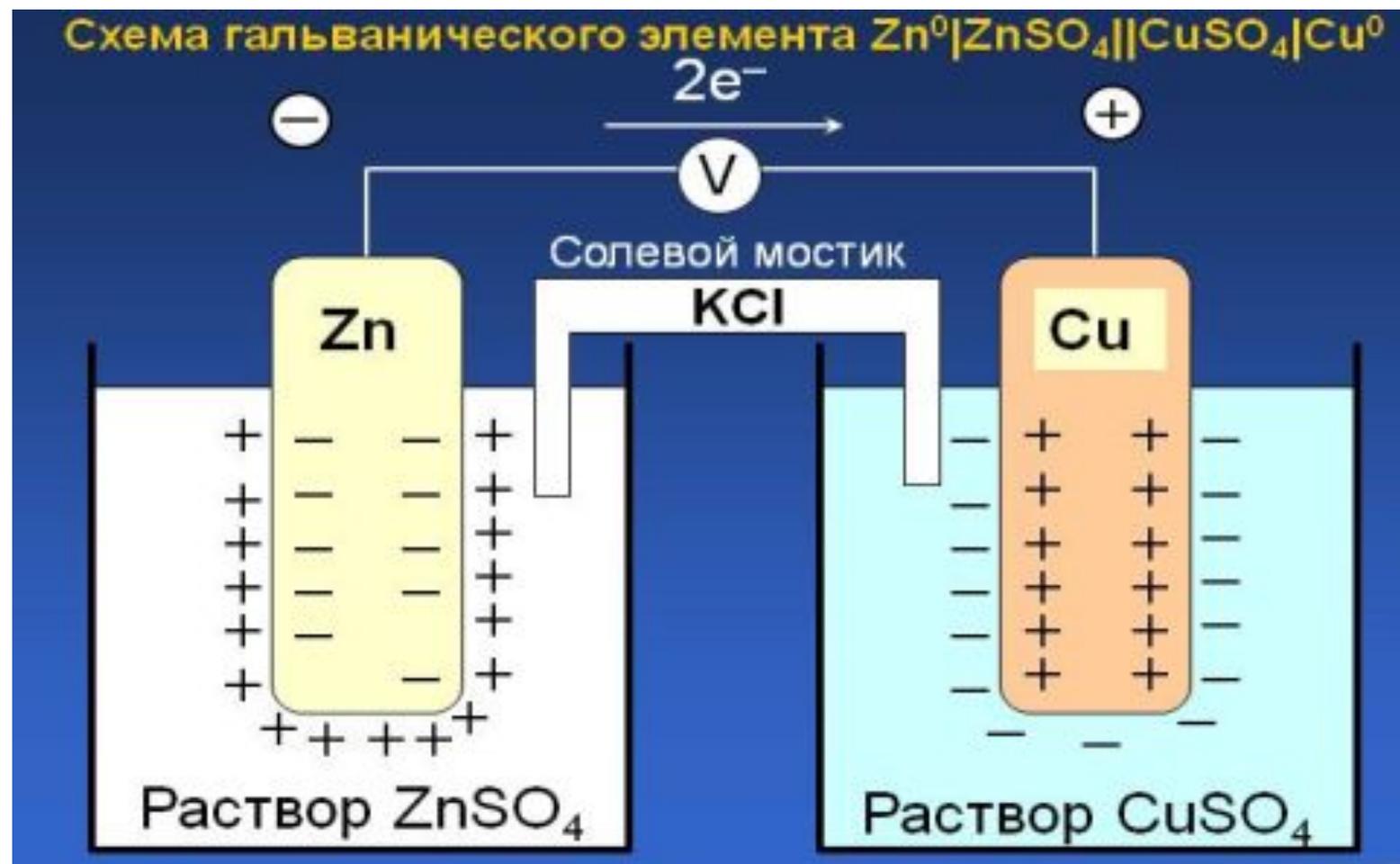


Кондуктометрическое титрование



Гальванический элемент

Гальванический элемент



Гальванический элемент

$$U = E_k - E_a$$

Уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg(C_{Me})$$

Me/Me ⁿ⁺	ε ⁰ , В	Me/Me ⁿ⁺	ε ⁰ , В	Me/Me ⁿ⁺	ε ⁰ , В
Li/Li ⁺	-3.045	Mn/Mn ²⁺	-1.19	Bi/Bi ³⁺	+0,2
Cs/Cs ⁺	-2,923	V/V ²⁺	-1.18	As/As ³⁺	+0.3
Rd/Rb ⁺	-2.925	Nb/Nb ³⁺	-1.1	Cu/Cu ²⁺	+0,337
K/K ⁺	-2,925	Cr/Cr ²⁺	-0.86	Co/Co ³⁺	+0,4
Ra/Ra ²⁺	-2.92	Zn/Zn ²⁺	-0.763	Ru/Ru ²⁺	+0,45
Ba/Ba ²⁺	-2,90	Cr/Cr ³⁺	-0,74	Cu/Cu ⁺	+0,52
Sr/Sr ²⁺	-2,89	Ga/Ga ³⁺	-0,53	Te/Te ⁴⁺	+0,56
Ca/Ca ²⁺	-2,87	Ga/Ga ²⁺	-0,45	Ti/Ti ³⁺	+0,71
Na/Na ⁺	-2.713	Fe/Fe ²⁺	-0,44	2Hg/Hg ²⁺	+0,792
La/La ³⁺	-2,52	Cd/Cd ²⁺	-0,402	Ag/Ag ⁺	+0,800
Ce/Ce ³⁺	-2,48	In/In ³⁺	-0,335	Rh/Rh ³⁺	+0,8
Mg/Mg ²⁺	-2,37	Tl/Tl ⁺	-0,335	Pb/Pb ⁴⁺	+0,80
Sc/Sc ³⁺	-2.08	Co/Co ²⁺	-0,30	Os/Os ²⁺	+0,85
Th/Th ⁴⁺	-1,90	Ni/Ni ²⁺	-0,25	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Be/Be ²⁺	-1,85	Mo/Mo ³⁺	-0,2	Pd/Pd ²⁺	+0,987
U/U ³⁺	-1,80	In/In ⁺	-0,14	Ir/Ir ³⁺	+1,15
Hf/Hf ⁴⁺	-1,70	Sn/Sn ²⁺	-0,140	Pt/Pt ²⁺	+1,2
Al/Al ³⁺	-1,66	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Ag/Ag ²⁺	+1,369
Ti/Ti ²⁺	-1,63	Fe/Fe ³⁺	-0,036	Au/Au ³⁺	+1,50
Zr/Zr ⁴⁺	-1,53	H ₂ /2H ⁺	0,000	Ce/Ce ⁴⁺	+1,68
U/U ⁴⁺	-1,4	Sb/Sb ³⁺	+0,1	Au/Au ⁺	+1,68

Стандартные потенциалы E_0

Хлорсеребряный электрод

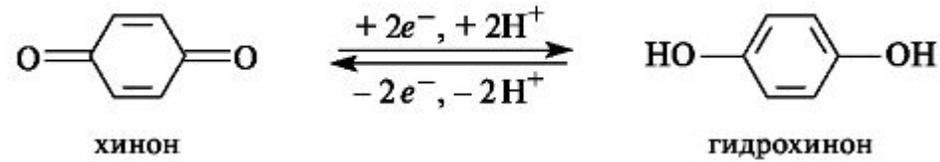


$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{10^{-10}} = 1.78$$

$$E_{\text{ХС}} = E_{\text{Ag,0}} + (0.059/1) \cdot \log(a_{\text{Ag}^+}) = 0.222 \text{ В}$$

Определение рН



$$\begin{aligned} E_{XГ} &= E_{XГ,0} + (0.059/2) \cdot \log(a_x \cdot a_{H_2}^2 / a_{ГХ}) \\ &= \\ &= E_{XГ,0} - 0.059 \cdot pH \end{aligned}$$

Задача

ЭДС гальванического элемента, состоящего из хлорсеребряного и хингидронного электродов, равна 0.32 Вольт. Найти pH хингидронного электрода.

$$E_{ХГ,0} = 0.69 \text{ В}$$

Задача

ЭДС гальванического элемента, состоящего из хлорсеребряного и хингидронного электродов, равна 0.32 Вольт. Найти pH хингидронного электрода.

$$E_{\text{ХГ},0} = 0.69 \text{ В}$$

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ},0} - 0.059 \cdot \text{pH} = 0.69 - 0.059 \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{ХС}} = 0.22 \text{ В}$$

$$U = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{ХС}} = 0.69 - 0.059 \cdot \text{pH} - 0.22 = 0.47 - 0.059 \cdot \text{pH} = 0.32$$

$$\text{pH} = 2.5$$