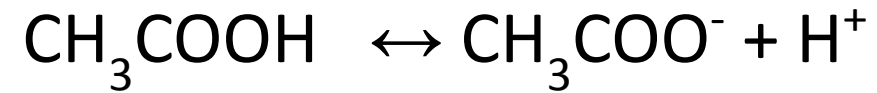


# Физическая и коллоидная химия

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

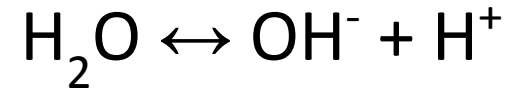
$$a = \gamma \cdot c$$

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:

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

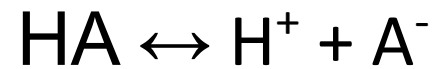
$$\text{pH} = 7$$

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





# Электропроводность растворов

Закон Ома:  $I = U/R$

Сопротивление проводника:

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

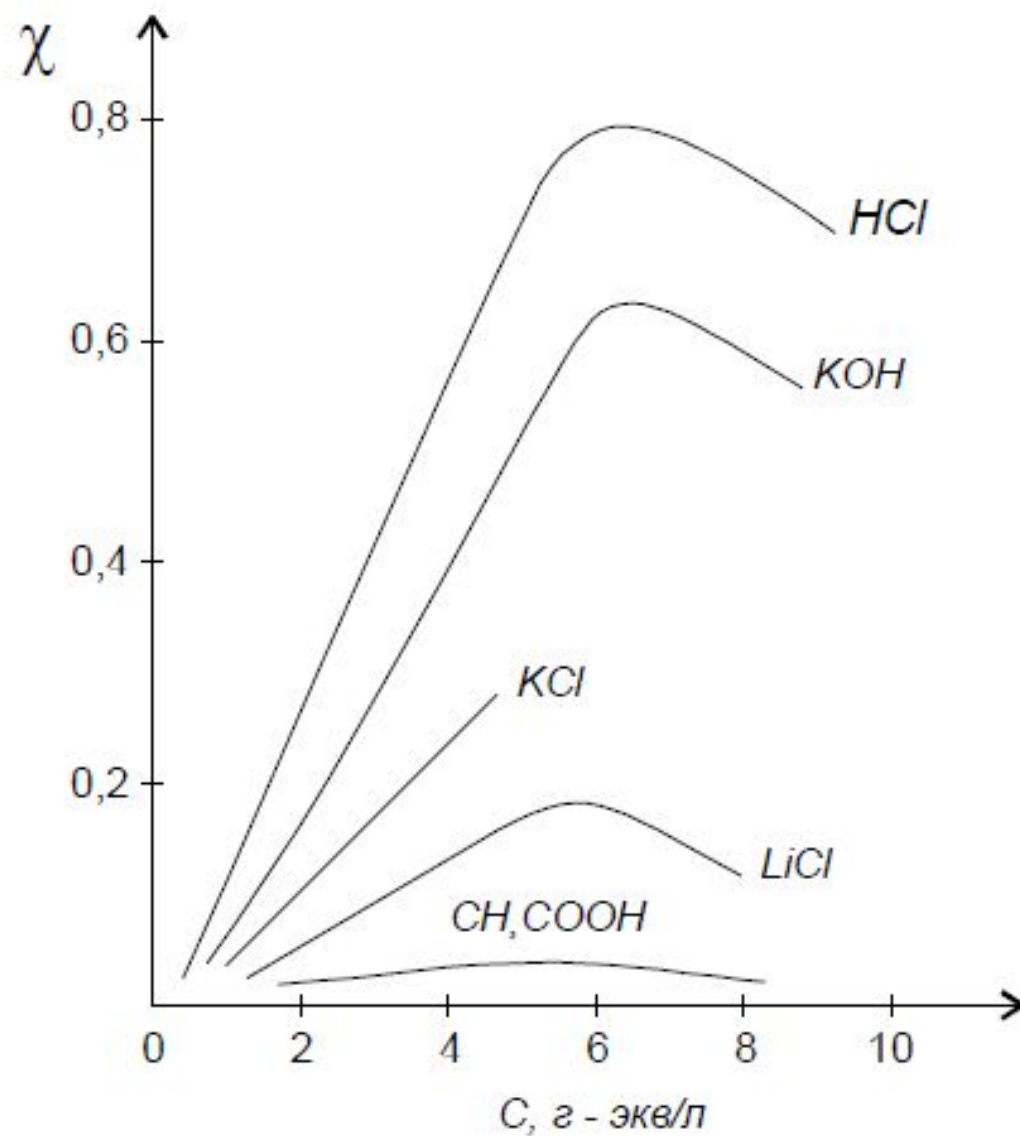
Проводимость

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

Удельная электропроводность:

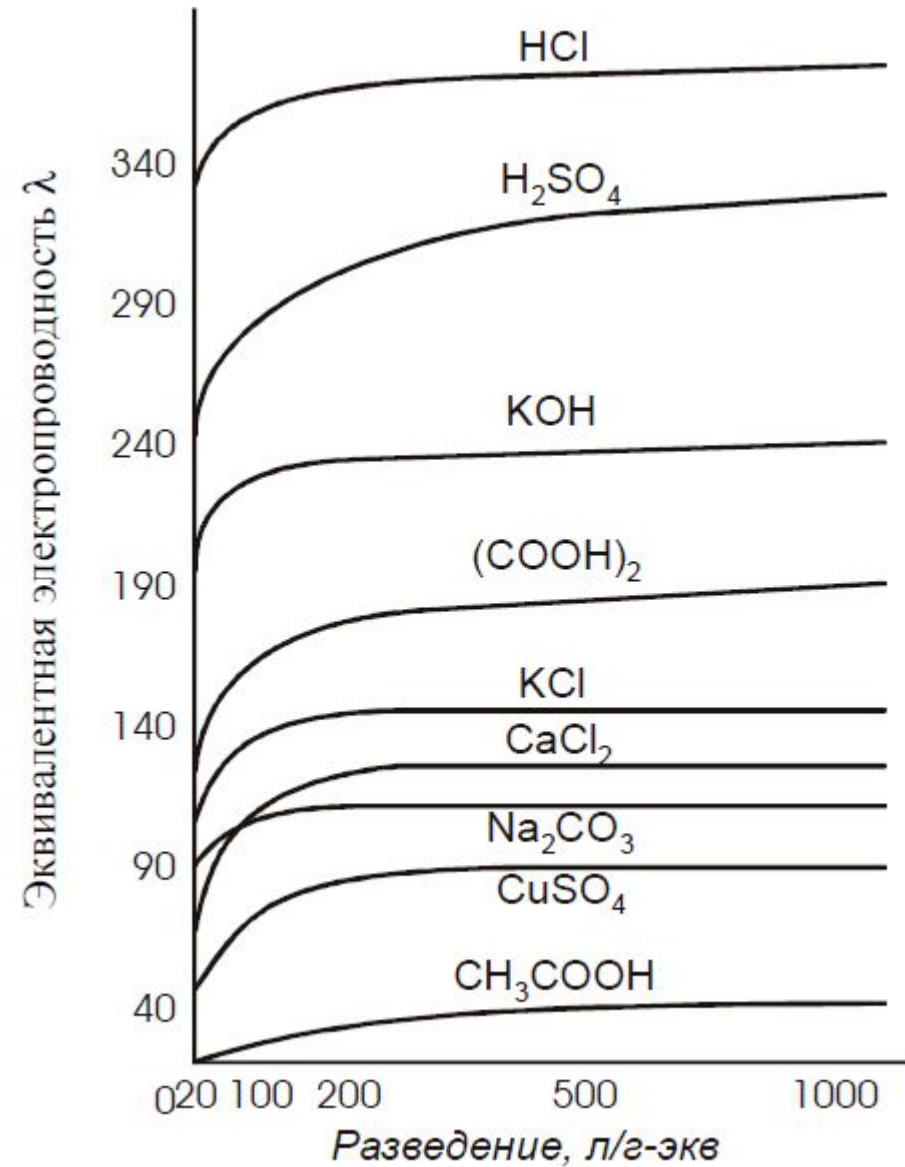
$$\chi = 1/\rho \quad [\text{См/м}]$$

# Электропроводность растворов



# Эквивалентная электропроводность

$$\Lambda = \chi / c$$

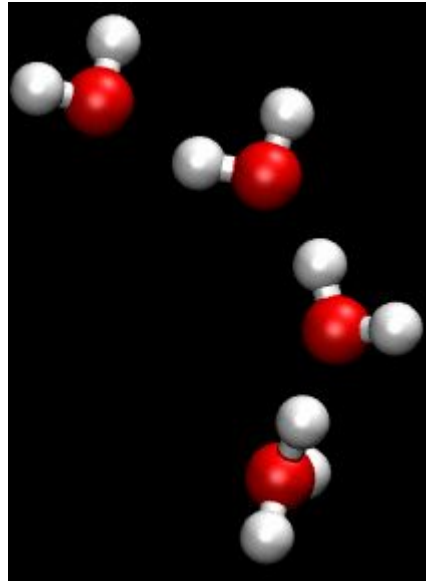


# Эквивалентная электропроводность и подвижность ионов

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

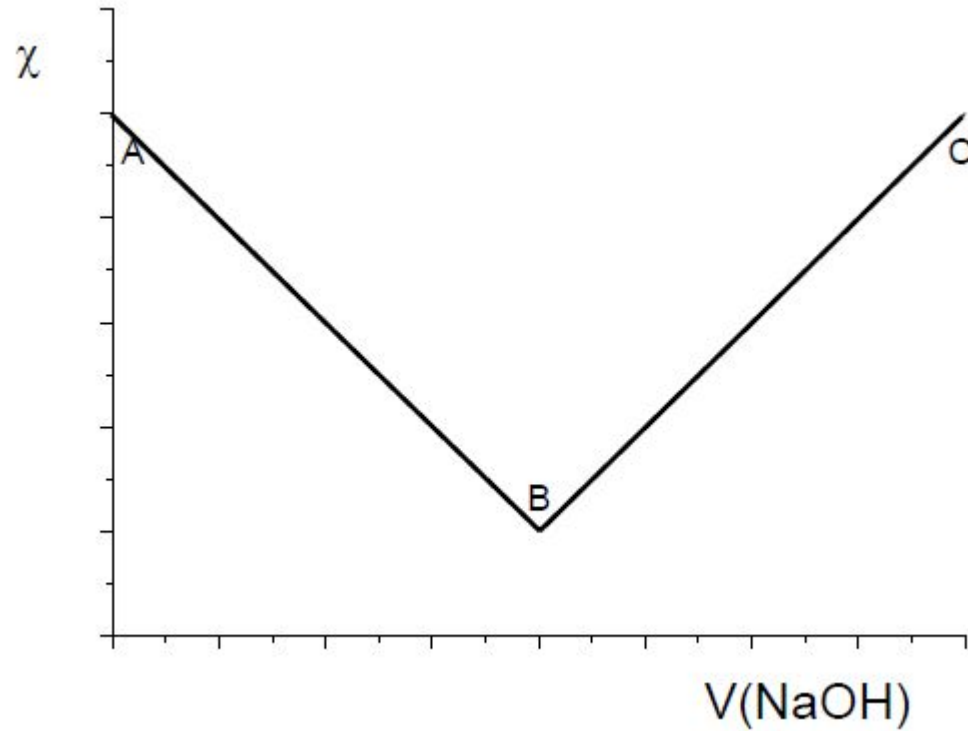
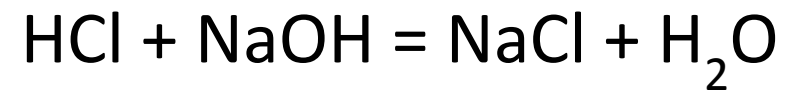
Катион	$l_{+}$	Анион	$l_{-}$
H <sup>+</sup>	315	OH <sup>-</sup>	174
Li <sup>+</sup>	32,6	Cl <sup>-</sup>	65,5
Na <sup>+</sup>	43,5	Br <sup>-</sup>	67,0
K <sup>+</sup>	64,6	I <sup>-</sup>	66,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	64,6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61,7
Ag <sup>+</sup>	54,3	SCN <sup>-</sup>	56,6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

# Аномальная подвижность $\text{H}^+$ и $\text{OH}^-$

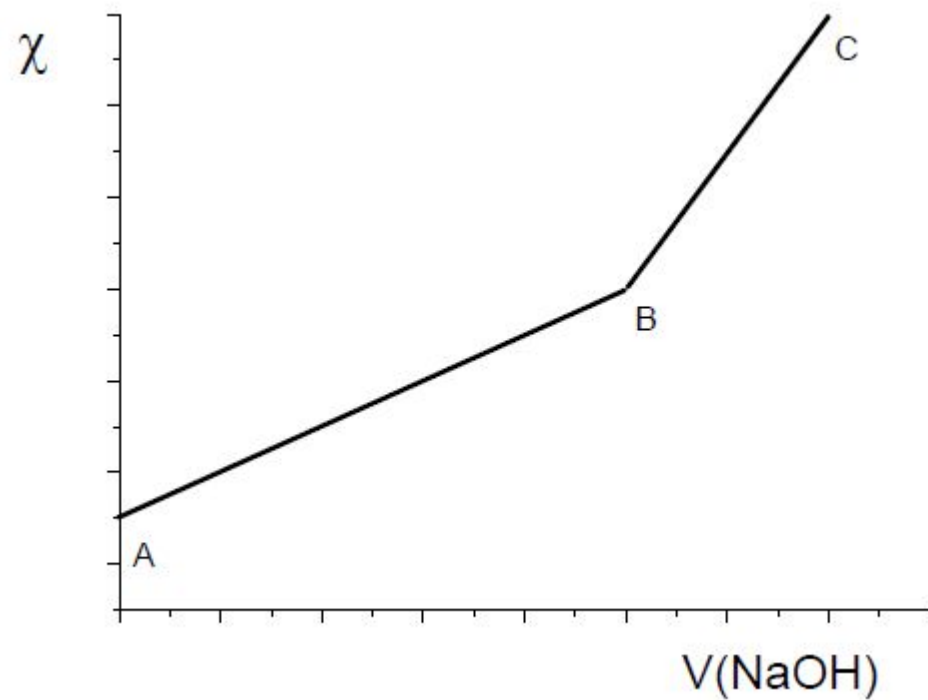
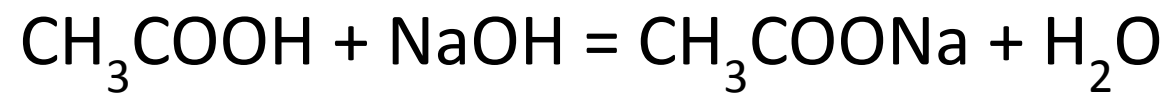


эстафетный механизм

# Кондуктометрическое титрование



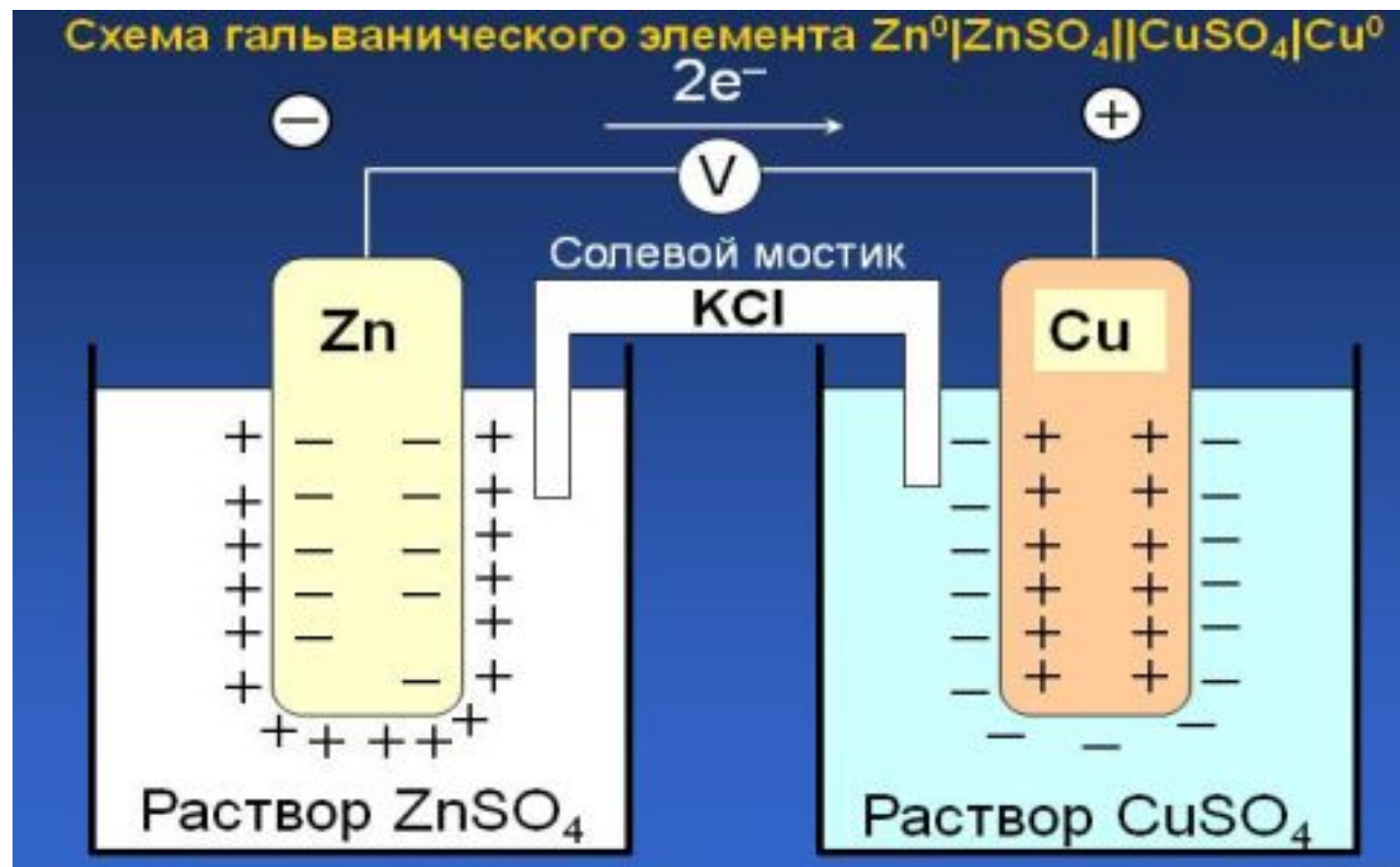
# Кондуктометрическое титрование



# Гальванический элемент



# Гальванический элемент



# Гальванический элемент

$$U = E_k - E_a$$

Уравнение Нернста:

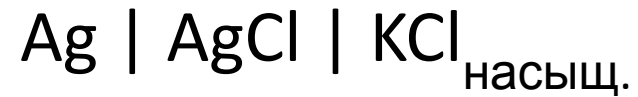
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

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

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

## Стандартные потенциалы $E_0$

# Хлорсеребряный электрод

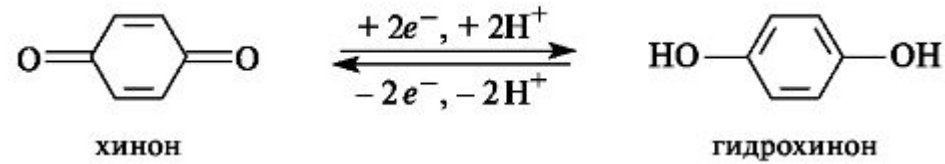


$$P_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{P_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = 1.78 \cdot 10^{-10}$$

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

# Определение pH



$$\begin{aligned} E_{\text{ХГ}} &= E_{\text{ХГ},0} + (0.059/2) \cdot \log(a_{\text{Х}} \cdot a_{\text{H}_2}^2 / a_{\text{ГХ}}) \\ &= \\ &= E_{\text{ХГ},0} - 0.059 \cdot \text{pH} \end{aligned}$$

## 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.

$$E_{\text{ХГ},0} = 0.69 \text{ В}$$

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

$$E_{\text{ХС}} = 0.22 \text{ В}$$

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

$$\text{pH} = 2.5$$