

**Лекция №14**  
**Реакции обмена в растворах электролитов.**  
**Произведение растворимости. Диссоциация воды.**  
**Гидролиз солей**

Основные понятия: ионно-обменные реакции, ионно-молекулярные уравнения, произведение растворимости (ПР), ионное произведение воды ( $K_{H_2O}$ ), водородный показатель (рН), гидроксидный показатель (рОН), индикаторы, гидролиз солей, степень гидролиза ( $\alpha_T$ ), константа гидролиза ( $K_T$ ).

Перечень умений: составлять уравнения реакций обмена между электролитами в молекулярном и ионно-молекулярном виде; производить расчеты с использованием ПР, рН и рОН; составлять уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионно-молекулярном виде; вычислять степень гидролиза и константу гидролиза солей.

Ионные реакции обмена. Ионно-молекулярные уравнения.

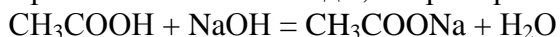
Между электролитами в растворах или расплавах может осуществляться обмен ионами. Эти реакции характеризуются очень высокими скоростями. В процессе реакций ионного обмена степени окисления элементов всех взаимодействующих веществ не изменяются.

Ионнообменные реакции протекают в направлении уменьшения концентраций ионов в растворе. Поэтому равновесие в реакциях обмена смещается в сторону образования продуктов реакции, если:

- образуются вещества, выпадающие в осадок;
- выделяются газообразные вещества;
- образуются более слабые электролиты.

Механизм реакций обмена более точно отражается не молекулярными, а ионно-молекулярными уравнениями, в которых записываются формулы только частиц (молекул, ионов, комплексов), действительно принимающих участие во взаимодействии, т.е. в образовании мало растворимых, газообразных и слабо диссоциирующих веществ. При составлении таких уравнений растворимые и хорошо диссоциирующие вещества записывают распавшимися на ионы, а малорастворимые твердые, газообразные и слабо диссоциирующие вещества – в виде молекул.

Ионнообменными являются все реакции нейтрализации – реакции между кислотами и основаниями с образованием соли и воды, например:

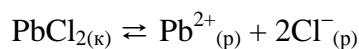


Так как  $CH_3COOH$  и  $H_2O$  являются слабыми электролитами, то ионно-молекулярное уравнение последней реакции будет иметь такой вид:

Произведение растворимости

При растворении твердого сильного электролита в раствор переходят не молекулы, а ионы, т.е. вся растворенная часть такого вещества полностью ионизирована. Растворимость малорастворимых сильных электролитов характеризуют произведением растворимости (ПР), которое представляет собой произведение концентраций ионов в насыщенном растворе данного электролита.

Так, в насыщенном растворе  $PbCl_2$  устанавливается равновесие



Константа этого равновесия

$$K = \frac{[Pb^{2+}][Cl^{-}]_2}{[PbCl_2]}$$

или

$$K \cdot [PbCl_2] = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2.$$

Так как концентрация твердой фазы  $PbCl_2$  величина постоянная, то, обозначив  $K \cdot [PbCl_2]$  через  $PP_{PbCl_2}$ , получим

$$PP_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2.$$

Эта постоянная величина называется произведением растворимости хлорида свинца.

В общем случае для сильных малорастворимых электролитов типа  $A_mB_n$ , диссоциирующих по схеме



произведение растворимости записывается так

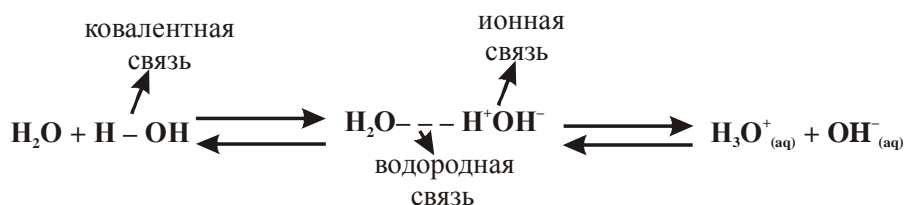
$$PP_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

Величину  $PP$  можно рассчитать, если известна растворимость

Электролитическая диссоциация воды.

Водородный показатель. Гидроксидный показатель.

Вода является очень слабым электролитом. Механизм ее диссоциации можно представить такой схемой:



Упрощенно уравнение диссоциации воды обычно записывают так:



Так как в воде имеются ионы  $H^+$  и ионы  $OH^-$ , то она может выступать как в роли слабой кислоты, так и в роли слабого основания, т.е. вода обладает амфотерными свойствами. Ионное равновесие в воде характеризуется константой диссоциации

$$K_D = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

При  $22^\circ C$   $K_D = 1,8 \cdot 10^{-16}$  моль/л, а концентрация воды практически постоянна (т.к. степень диссоциации мала) и равна  $[H_2O] = \frac{1000}{18}$  моль/л. Следовательно

$$[H^+][OH^-] = K_D \cdot [H_2O] = K_{H_2O},$$

где  $K_{H_2O}$  – новая константа, равная  $K_D \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot (1000/18) = 1,0 \cdot 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>.

Таким образом, произведение концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  есть величина постоянная при данной температуре. Она называется ионным произведением воды ( $K_{H_2O}$ ). С повышением температуры  $K_{H_2O}$  увеличивается.

В чистой воде при  $22^\circ C$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$  характеризует кислотно-щелочную реакцию среды как в самой воде, так и в не слишком концентрированных водных растворах: в нейтральных растворах  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л, в кислых растворах  $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ , а в щелочных –  $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ .

Более удобной характеристикой среды является водородный показатель  $pH$  или гидроксидный показатель  $pOH$ :

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

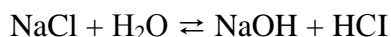
Так как  $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$  (при 22°C), то  $pH + pOH = 14$ . В нейтральных растворах  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$  и  $pOH = -\lg 10^{-7} = 7$ ; в кислых растворах  $pH < 7$ , а  $pOH > 7$ ; в щелочных растворах, наоборот,  $pH > 7$ , а  $pOH < 7$ . Экспериментально величину  $pH$  в водных растворах можно определить при помощи приборов, называемых  $pH$ -метрами.

### Гидролиз солей

При растворении многих солей в воде протекают реакции обмена между ионами соли и молекулами воды, в результате которых могут образоваться слабые электролиты, газообразные и малорастворимые вещества. Вследствие этого равновесие диссоциации воды  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  смещается в правую сторону. В зависимости от того, какие ионы ( $H^+$  или  $OH^-$ ) связываются в продукты гидролиза, водный раствор соли может иметь или кислую ( $pH < 7$ ), или щелочную ( $pH > 7$ ), или нейтральную ( $pH = 7$ ) среду.

Процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой называется гидролизом соли. Гидролизу подвергаются соли слабых кислот или слабых оснований. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, так как в этом случае не могут образоваться слабые электролиты.

Например, попытаемся формально написать реакцию обменного взаимодействия соли с водой в растворе  $NaCl$

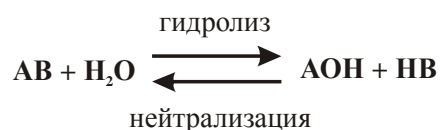


Из ионно-молекулярной записи этой реакции



следует, что в этом случае ионы соли фактически не вступают в обменное взаимодействие, ионное равновесие в растворе не изменяется, т.е. гидролиз отсутствует.

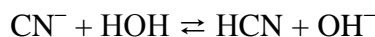
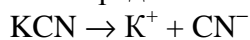
Гидролиз соли является процессом обратной реакции нейтрализации. Для солей типа АВ это можно выразить уравнением



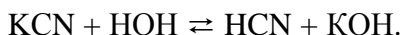
Возможны три случая гидролиза.

I. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием (например,  $Na_2CO_3$ ,  $KCN$ ,  $K_2S$ ,  $CH_3COONa$ ).

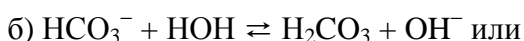
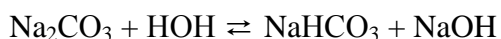
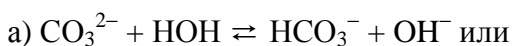
В этом случае с молекулами воды взаимодействуют анионы – соединяясь с катионами  $H^+$ , они образуют слабые кислоты. Вследствие этого возрастает относительная концентрация ионов  $OH^-$  и возникает щелочная среда ( $pH > 7$ ). Например, при гидролизе цианида калия  $KCN$  с молекулами воды взаимодействуют цианид-ионы  $CN^-$ , образуя очень слабую синильную кислоту  $HCN$ , что можно представить такой схемой

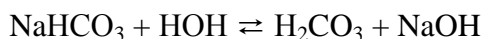


или в молекулярной форме



При растворении в воде солей, содержащих многозарядные анионы ( $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и т.п.), имеет место ступенчатый гидролиз. Например, гидролиз  $Na_2CO_3$  протекает в две ступени:

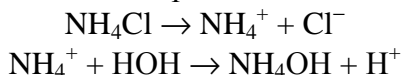




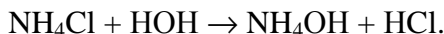
Как правило, гидролиз по следующей ступени протекает в значительно меньшей степени, чем по предыдущей.

II. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

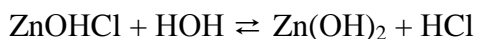
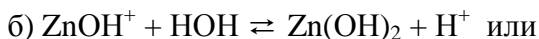
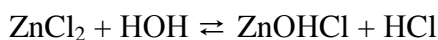
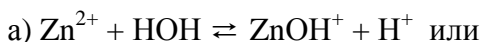
В этом случае с водой взаимодействуют катионы, образуя слабые основания. В результате этого повышается относительная концентрация ионов  $\text{H}^+$  и раствор становится кислым ( $\text{pH} < 7$ ). Например, гидролиз  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протекает по схеме:



или в молекулярной форме

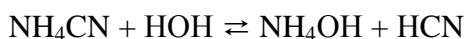
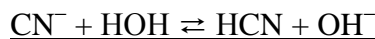
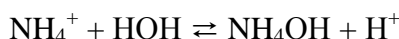
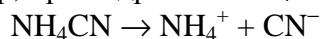


Если катионы подобных солей многозарядные, то протекает ступенчатый гидролиз. Например, гидролиз  $\text{ZnCl}_2$  протекает по двум ступеням:



III. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием (например,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ).

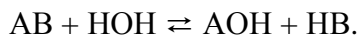
Такие соли гидролизуются наиболее сильно, потому что с водой будут реагировать как катионы, так и анионы. Например, при гидролизе  $\text{NH}_4\text{CN}$  протекают такие процессы:



Так как вследствие гидролиза таких солей одновременно образуются и слабые основания, и слабые кислоты, то pH растворов будет близок к 7. Точная величина pH в этом случае зависит от значений констант диссоциации основания и кислоты.

Более общей количественной характеристикой гидролиза является константа гидролиза ( $K_{\Gamma}$ ), которая представляет собой константу равновесия процесса гидролиза.

Для соли типа АВ процесс гидролиза имеет вид:



Этому равновесию соответствует константа:

$$K = \frac{[\text{AOH}] \cdot [\text{HB}]}{[\text{AB}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \text{ или } K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{AOH}] \cdot [\text{HB}]}{[\text{AB}]}$$

Поскольку концентрация воды есть величина практически постоянная, то произведение  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\Gamma}$  также является постоянным. Эта величина ( $K_{\Gamma}$ ) и называется константой гидролиза. Таким образом, для соли АВ

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{AOH}] \cdot [\text{HB}]}{[\text{AB}]}$$

Константа гидролиза не зависит от концентрации раствора, но увеличивается при повышении температуры. (Объясните, почему. Вспомните, как зависит от температуры константа равновесия эндотермического процесса). Чем больше  $K_{\Gamma}$ , тем в большей степени данная соль подвергается гидролизу.

Величина  $K_{\Gamma}$  зависит от ионного произведения воды ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и констант диссоциации ( $K_{\text{AOH}}$  и  $K_{\text{HB}}$ ) слабых электролитов – кислоты HB и (или) основания AOH, образующихся при гидролизе. Эта зависимость выражается следующими соотношениями.

а) Для солей, образованных слабой кислотой НВ и сильным основанием:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{НВ}}}$$

б) Для солей, образованных слабым основанием АОН и сильной кислотой:

в) Для солей, образованных слабой кислотой НВ и слабым основанием АОН:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{АОН}} \cdot K_{\text{НВ}}}$$

Для солей типа АВ взаимосвязь между степенью гидролиза  $\alpha_{\Gamma}$ , константой гидролиза  $K_{\Gamma}$  и молярной концентрацией раствора соли  $C_M$  выражается аналогично закону разбавления:

$$K_{\Gamma} = \frac{\alpha_{\Gamma}^2 \cdot C_M}{1 - \alpha_{\Gamma}}$$

Если степень гидролиза соли мала, что характерно для многих солей,  $(1 - \alpha_{\Gamma})$  можно принять за 1 и тогда

$$K_{\Gamma} = \alpha_{\Gamma}^2 \cdot C_M$$

или

$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}$$