

Тема 1.3. Химические реакции.

Занятие 1. Реакции ионного обмена, гидролиз солей. Понятие о степени и константе гидролиза.



План:

1. Реакции ионного обмена.



2. Гидролиз солей.



3. Степень и константа гидролиза.

1. Реакции ионного обмена

- Реакции, протекающие в растворах электролитов между ионами, называются реакциями ионного обмена.
- Реакции ионного обмена могут быть обратимыми и необратимыми.
- **Необратимыми** называются реакции между **сильными электролитами**, в результате которых образуются:
 1. **Малодиссоциирующее вещество. например – вода.**
 2. **Малорастворимое вещество.**
 3. **Газообразное или летучее вещество.**

При составлении реакций ионного обмена следует учитывать следующее:

В виде ионов записываются формулы:

- сильных кислот;

- сильных оснований (хорошо растворимые в воде основания-щелочи);

- хорошо растворимых в воде солей.

В виде молекул записываются формулы:

- слабых кислот;

- нерастворимых и малорастворимых в воде оснований, амфотерных гидроксидов;

- нерастворимых и малорастворимых солей;

- газообразных и летучих веществ;

- оксидов металлов и неметаллов

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺	Sr ²⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	—	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	Н	—	Н	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Н	Н	Р	—	Р	—	—	—	М	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Р
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	Н	—	Н	Н	—	Н	М	—	—	—	—	Н	Н	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	—	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	—	—	—	—	Н	—	Н
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	—	Н	Н	—	—	—	—	Н	Н	—	—	—	—	Н	—	Н
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Н	Н	Н	—	—	—	Н	—	—	—	—	—	Н	—	М
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Разработано в рамках НИОКР ФГУП «НИИХ» им. Зинаиды
 Ивановны
 Сидорова, ООО «Испытательный ЦС»
 ООО «Испытательный ЦС»
 125080, г. Москва, Митинский проезд, д. 11, корпус 1, строение 1
 Контактный телефон: 8 (495) 320-00-00
 www.issci.ru

Р

РАСТВОРИМЫЕ

М

МАЛОРАСТВОРИМЫЕ

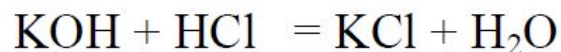
Н

НЕРАСТВОРИМЫЕ

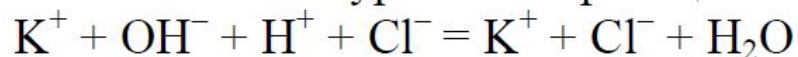
—

РАЗЛАГАЮТСЯ ВОДОЙ
ИЛИ НЕ СУЩЕСТВУЮТ

1. Малодиссоциирующее вещество, например – вода.



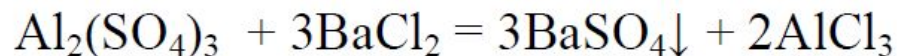
Полное ионное уравнение реакции:



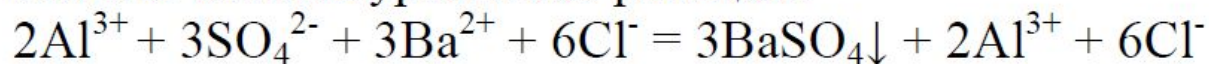
Сокращенное ионное уравнение реакции:



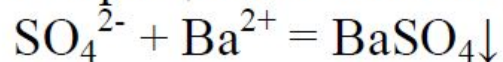
2. Малорастворимое вещество.



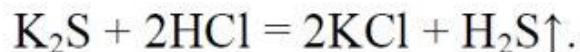
Полное ионное уравнение реакции:



Сокращенное ионное уравнение реакции:



3. Газообразное или летучее вещество.



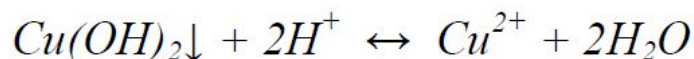
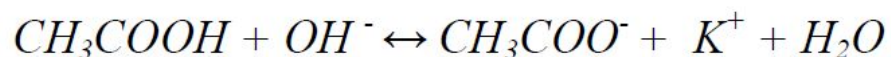
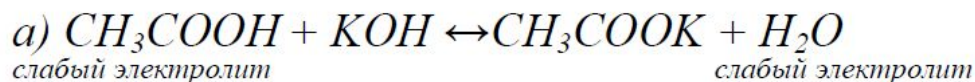
Полное ионное уравнение реакции:



Сокращенное ионное уравнение реакции:

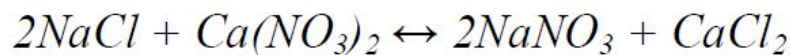


Если среди исходных веществ имеются **слабые электролиты** или малорастворимые вещества, **то такие реакции являются обратимыми**.
Например:



Если исходными веществами в реакциях ионного обмена являются **сильные электролиты**, которые в результате не образуют малорастворимых и малодиссоциирующих веществ, **то такие реакции не протекают**.

Например:



Гидролиз солей – это реакция ионного обмена между солями и водой, при которой нарушается равновесие электролитической диссоциации воды и изменяется pH раствора.

Гидролиз протекает с образованием малодиссоциирующих (слабых электролитов), летучих или малорастворимых веществ и избытком водородных или гидроксидных ионов. Таким образом, растворы различных солей имеют или кислую, или щелочную реакцию.

Степень кислотности или щелочности измеряется величиной концентрации водородных ионов $[H^+]$ или величиной водородного показателя pH, представляющего собой **отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода** $pH = -\lg [H^+]$.

В нейтральном растворе концентрация ионов водорода равна 10^{-7} моль/л. Для нейтрального раствора $pH = 7$, для кислого $pH < 7$ (избыток ионов $[H^+]$), а для щелочного $pH > 7$ (избыток ионов $[OH^-]$).

Изменение pH при растворении веществ в воде является одним из основных признаков, указывающих на протекание в растворе гидролиза. Характер гидролиза растворенного вещества определяется природой соли.

Водородный показатель pH

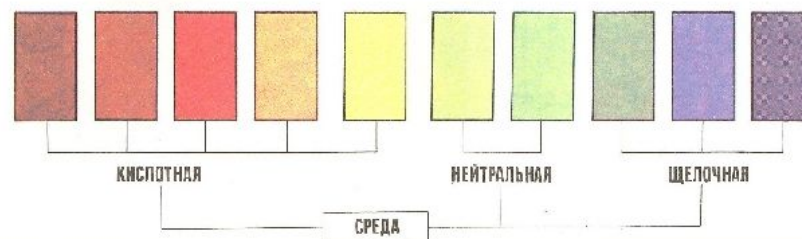
Шкала pH



ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

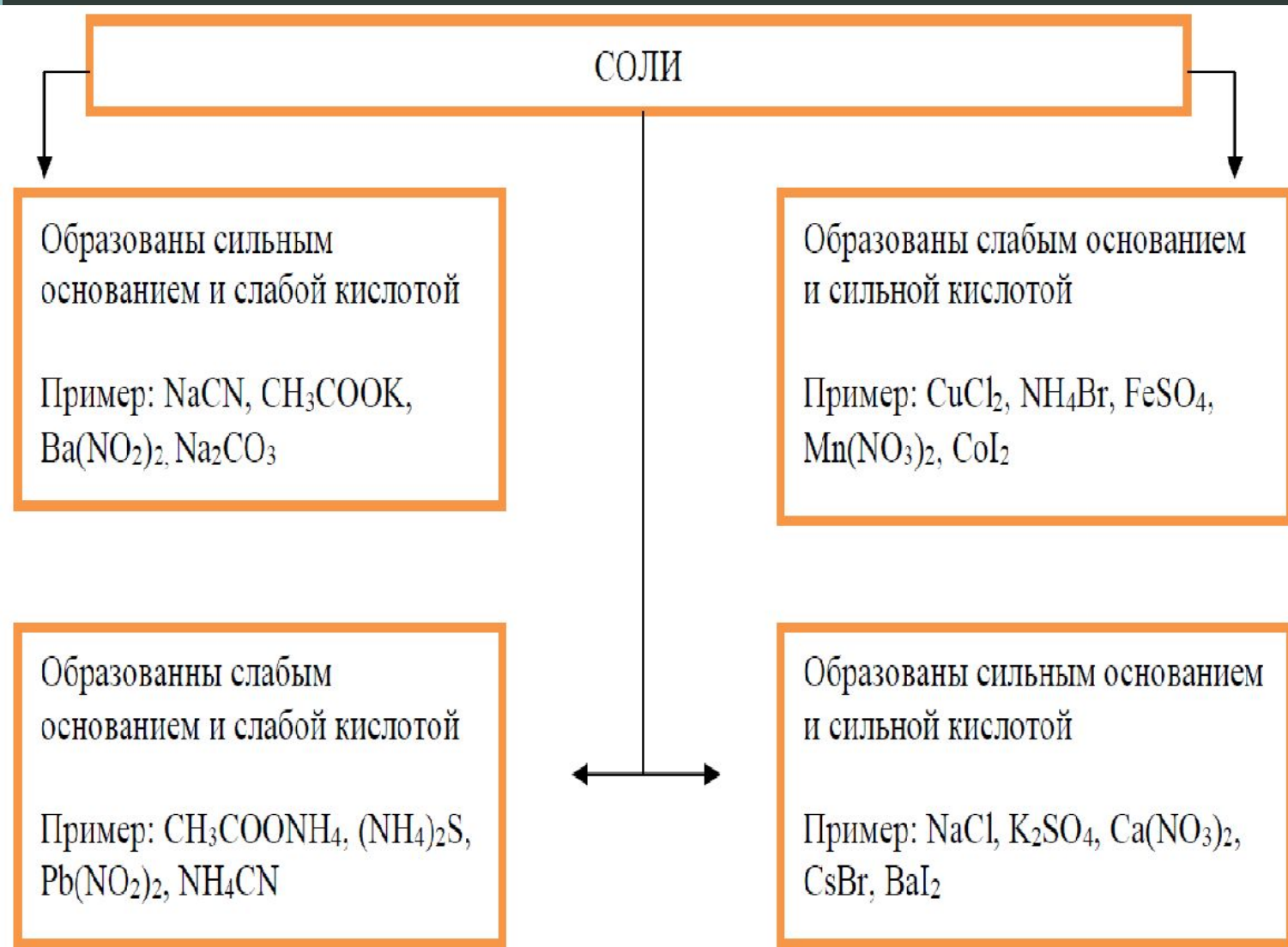
ИНДИКАТОР	СРЕДА		
	КИСЛОТНАЯ	НЕЙТРАЛЬНАЯ	ЩЕЛОЧНАЯ
ФЕНОЛФТАЛЕИН	БЕСЦВЕТНЫЙ	БЕСЦВЕТНЫЙ	РОЗОВЫЙ
ЛАКМУС	КРАСНЫЙ	ФИОЛЕТОВЫЙ	СИНИЙ
МЕТИЛОРАНЖ	КРАСНЫЙ	ОРАНЖЕВЫЙ	ЖЕЛТЫЙ

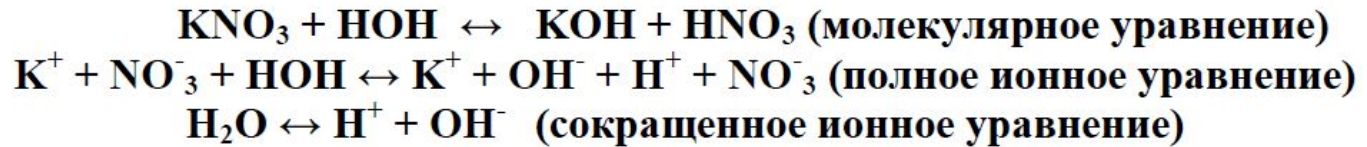
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ИНДИКАТОР



Различают несколько вариантов

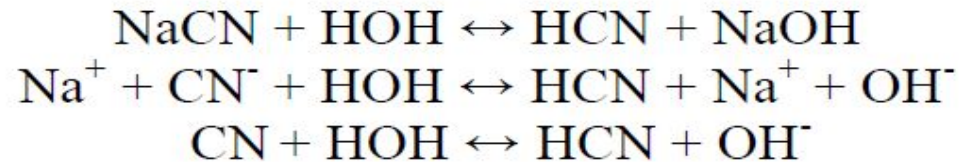
- взаимодействия соли с водой.





Среда нейтральная

$$\text{pH} = 7$$



Среда щелочная

$$\text{pH} > 7$$

Если кислота и основание, образующие соль, слабые электролиты, неустойчивы или малорастворимы, то гидролиз протекает необратимо.



3. Степень и константа гидролиза.

Количественно реакции гидролиза характеризуются степенью гидролиза $X_{\text{гид.}}$ и константой гидролиза $K_{\text{гид.}}$.

Степень гидролиза называется отношение числа гидролизированных молекул $C_{\text{гид.}}$ к общему исходному числу молекул растворенной соли C :


$$X_{\text{гидр.}} = C_{\text{гидр.}}/C$$

В большинстве случаев степень гидролиза солей невелика, т.к. равновесие гидролиза значительно смещено в сторону образования малодиссоциированных молекул воды.



Степень гидролиза зависит от следующих факторов:

- 1. От природы соли. Чем слабее кислота или основание, из которых образована соль, тем больше степень гидролиза.
- 2. От концентрации соли. Степень гидролиза увеличивается с разбавлением раствора соли.
- 3. От температуры. Степень гидролиза солей возрастает с повышением температуры, т. к. увеличивается степень диссоциации соли и воды.
- Таким образом, для увеличения степени гидролиза следует растворы разбавлять и нагревать. Для подавления гидролиза нужно проводить процессы на холоде и с меньшим количеством воды.

- 
- **Константа гидролиза** – постоянная величина и не зависит от концентрации ионов в растворе. Она характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу: чем больше K_g , тем в большей степени протекает гидролиз.
 - Гидролиз соли **сильного основания и слабой кислоты**,

$$K_g = \frac{K_b}{K_{\text{дис. слаб. кислоты}}}$$

Для процесса гидролиза действует закон разбавления Оствальда, согласно которому по мере разбавления раствора соли степень гидролиза увеличивается

$$x = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C}}$$

x - степень гидролиза

Для гидролиза соли **слабого основания и сильной кислоты** константа гидролиза определяется по формуле:

$$K_{г} = \frac{K_{б}}{K_{дис. \text{ слаб. основания}}}$$

Для гидролиза соли **слабого основания и слабой кислоты** константа гидролиза определяется по формуле:

$$K_{г} = \frac{K_{б}}{K_{дис. \text{ слаб. основания}} \times K_{дис. \text{ слаб. кислоты}}}$$

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах (25°С)**

Химическая формула	Название электролита	Константа диссоциации
HIO_3	Йодноватая кислота	$1,7 \cdot 10^{-1}$
H_2SO_3	Сернистая кислота	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
H_3PO_4	Фосфорная кислота	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
HF	Фтороводородная кислота	$7,0 \cdot 10^{-4}$
HNO_2	Азотистая кислота	$4,0 \cdot 10^{-4}$
HCOOH	Муравьиная кислота	$1,8 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	Уксусная кислота	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	Угльная кислота	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
H_2S	Сероводородная кислота	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
HClO	Хлорноватистая кислота	$3,0 \cdot 10^{-8}$
HCN	Циановодородная кислота	$8,0 \cdot 10^{-10}$
H_3BO_3	Борная кислота	$5,7 \cdot 10^{-10}$
H_2SiO_3	Кремниевая кислота	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
HIO	Йодноватистая кислота	$2,3 \cdot 10^{-11}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	Гидроксид свинца (II)	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$
NH_4OH	Гидроксид аммония	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2O	Вода	$1,8 \cdot 10^{-16}$

Пример:

- Вычислите константу гидролиза хлорида аммония, степень гидролиза в 0,1 М растворе и рН этого раствора. По результатам вычислений сделайте вывод.

1) Записываем уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде:

- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$
- $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$

и выражение константы гидролиза

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

2) Для расчета константы гидролиза используем формулу для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, используем справочные данные (таблице, в конце лекции):

$$K_r = \frac{K_b}{K_{\text{дис. NH}_4\text{OH}}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 0,56 \times 10^{-9} = 5,6 \times 10^{-10}$$

3) По закону разбавления Оствальда вычисляем степень гидролиза:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C}} = \sqrt{\frac{5,6 \times 10^{-10}}{0,1}} = \sqrt{56 \times 10^{-10}} = 7,5 \times 10^{-5}$$

4) Рассчитываем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \alpha_r \cdot C = 7,5 \cdot 10^{-5} \times 0,1 = 7,5 \times 10^{-6}$$

5) Вычисляем водородный показатель раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(7,5 \times 10^{-6}) = 5,1$$

Из полученных результатов следует, что гидролиз хлорида аммония протекает в незначительной степени, но, тем не менее, среда раствора кислая.

Вопросы для контроля

- 1. Какую реакцию среды показывают водные растворы различных солей? Почему?
- 2. Что называется гидролизом соли?
- 3. В чем сущность гидролиза?
- 4. Что называется степенью гидролиза и от чего она зависит?
- 5. Какие соли подвергаются гидролизу?
- 6. Какие соли гидролизуются по аниону? Почему? Приведите примеры?
- 7. Какие соли гидролизуются по катиону? Почему? Приведите примеры?
- 8. Какие соли гидролизуются по катиону и по аниону? Почему? Приведите примеры?
- 9. Для каких солей гидролиз протекает необратимо? Приведите примеры таких солей.
- 10. Какие соли не гидролизуются? Почему?
- 11. Какие соли гидролизуются ступенчато? Приведите примеры таких солей?
- 12. Какие из следующих солей: AlBr_3 , Cs_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, FeCl_2 , CoSO_4 , Na_2SiO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – подвергаются гидролизу: а) только по аниону, б) только по катиону, в) по катиону и по аниону. Составьте уравнения гидролиза всех солей.
- 13. Вычислите константу гидролиза цианида калия, степень гидролиза в 0,1 М растворе и pH этого раствора. По результатам вычислений сделайте вывод.