Тема1.3.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 основании-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	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
F^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	Н	—	Н	М	Н	М	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
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	М	М	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	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	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_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — РАСТВОРИМЫЕ

М — МАЛОРАСТВОРИМЫЕ

Н — НЕРАСТВОРИМЫЕ

— — РАЗЛАГАЮТСЯ ВОДОЙ ИЛИ НЕ СУЩЕСТВУЮТ

1. Малодиссоциирующее вещество, например – вода.

$KOH + HCl = KCl + H_2O$

Полное ионное уравнение реакции:

$K^+ + OH^- + H^+ + Cl^- = K^+ + Cl^- + H_2O$

Сокращенное ионное уравнение реакции:

$H^+ + OH^- = H_2O$

2. Малорастворимое вещество.

$Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 3BaSO_4\downarrow + 2AlCl_3$

Полное ионное уравнение реакции:

$2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 3Ba^{2+} + 6Cl^- = 3BaSO_4\downarrow + 2Al^{3+} + 6Cl^-$

Сокращенное ионное уравнение реакции:

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$

3. Газообразное или летучее вещество.

$K_2S + 2HCl = 2KCl + H_2S\uparrow.$

Полное ионное уравнение реакции:

$2K^+ + S^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = 2K^+ + 2Cl^- + H_2S\uparrow.$

Сокращенное ионное уравнение реакции:

$S^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow.$

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

а) $CH_3COOH + KOH \leftrightarrow CH_3COOK + H_2O$

слабый электролит *слабый электролит*

$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrow CH_3COO^- + K^+ + H_2O$

б) $Cu(OH)_2\downarrow + 2HCl \leftrightarrow CuCl_2 + 2H_2O$

$Cu(OH)_2\downarrow + 2H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$

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:

$2NaCl + Ca(NO_3)_2 \leftrightarrow 2NaNO_3 + CaCl_2$

$2Na^+ + 2\,Cl^- + Ca^{2+} + 2\,NO_3^- \leftrightarrow 2Na^+ + 2\,NO_3^- + Ca^{2+} + 2\,Cl^-$

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

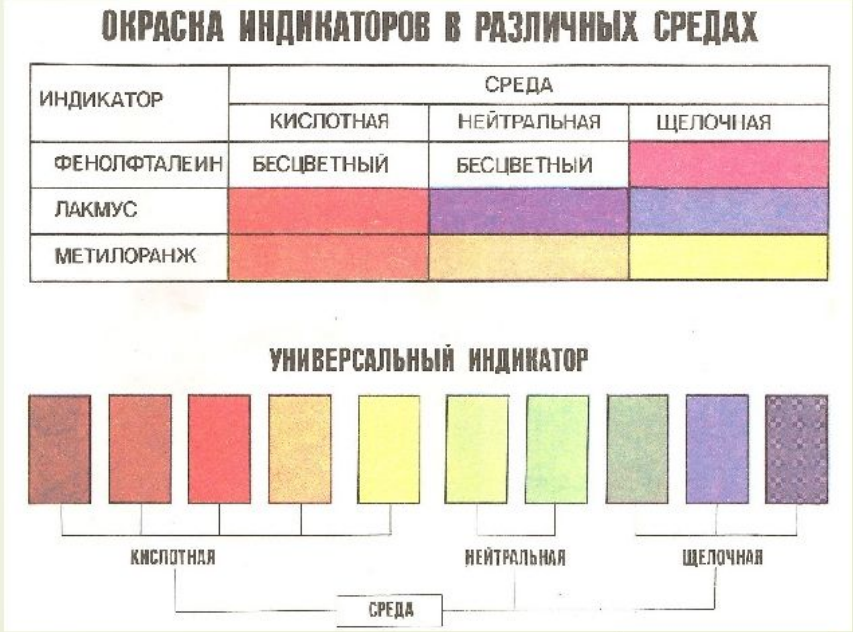
Гидролиз протекает с образованием малодиссоциирующих (слабых электролитов), летучих или малорастворимых веществ и избытком водородных или гидроксидных ионов. Таким образом, растворы различных солей имеют или кислую, или щелочную реакцию.

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



ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

ИНДИКАТОР	СРЕДА		
	КИСЛОТНАЯ	НЕЙТРАЛЬНАЯ	ЩЕЛОЧНАЯ
ФЕНОЛФТАЛЕИН	БЕСЦВЕТНЫЙ	БЕСЦВЕТНЫЙ	
ЛАКМУС			
МЕТИЛОРАНЖ			

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ИНДИКАТОР

КИСЛОТНАЯ НЕЙТРАЛЬНАЯ ЩЕЛОЧНАЯ

СРЕДА

Различают несколько вариантов взаимодействия соли с водой.

СОЛИ

Образованы сильным основанием и слабой кислотой

Пример: $NaCN$, CH_3COOK, $Ba(NO_2)_2$, Na_2CO_3

Образованы слабым основанием и сильной кислотой

Пример: $CuCl_2$, NH_4Br, $FeSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, CoI_2

Образованны слабым основанием и слабой кислотой

Пример: CH_3COONH_4, $(NH_4)_2S$, $Pb(NO_2)_2$, NH_4CN

Образованы сильным основанием и сильной кислотой

Пример: $NaCl$, K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$, $CsBr$, BaI_2

$KNO_3 + HOH \leftrightarrow KOH + HNO_3$ (молекулярное уравнение)

$K^+ + NO^-_3 + HOH \leftrightarrow K^+ + OH^- + H^+ + NO^-_3$ (полное ионное уравнение)

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ (сокращенное ионное уравнение)

Среда нейтральная

pH = 7

$NaCN + HOH \leftrightarrow HCN + NaOH$

$Na^+ + CN^- + HOH \leftrightarrow HCN + Na^+ + OH^-$

$CN + HOH \leftrightarrow HCN + OH^-$

Среда щелочная

pH> 7

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

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

3. Степень и константа гидролиза.

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

Степенью гидролиза называется отношение числа гидролизованных молекул $C_{гид.}$ к общему исходному числу молекул растворенной соли C:

$$X_{гидр.} = C_{гидр}/C$$

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 Кг, тем в большей степени протекает гидролиз.
- Гидролиз соли **сильного основания и слабой кислоты**,

$$K_г = \frac{K_в}{K\ \text{дис. слаб. кислоты}}$$

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:

$$К_г = \frac{K_в}{K\ дис.\ слаб.\ основания}$$

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

$$К_г = \frac{K_в}{K\ дис.\ слаб.\ основания \times K\ дис.\ слаб.\ кислоты}$$

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

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	Угольная 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	$2,3 \cdot 10^{-11}$
$Pb(OH)_2$	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 pH этого раствора. По результатам вычислений сделайте вывод.**

1) Записываем уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде:

- $NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + HCl$
- $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+$

и выражение константы гидролиза

$$К_г = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]}$$

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

$$К_г = \frac{К_в}{К_{дис.}NH_4OH} = \frac{1\times10^{-14}}{1{,}8\times10^{-5}} = 0{,}56 \times 10^{-9} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

3) По закону разбавления Оствальда вычисляем степень гидролиза:

$$x_г = \sqrt{\frac{К_г}{С}} = \sqrt{\frac{5{,}6\times10^{-10}}{0{,}1}} = \sqrt{56 \times 10^{-10}} = 7{,}5 \times 10^{-5}$$

4) Рассчитываем концентрацию ионов водорода:

$[H^+] = x_г\cdot C = 7{,}5\cdot10^{-5}\times 0{,}1 = 7{,}5\times10^{-6}$

5) Вычисляем водородный показатель раствора:

$pH = -\lg[H^+] = -\lg(7{,}5\times10^{-6}) = 5{,}1$

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, $(NH_4)_2SO_4$, $FeCl_2$, $CoSO_4$, Na_2SiO_3, $Pb(NO_3)_2$ – 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.