

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. А. Перевалова

Растворы электролитов

Электронное учебное пособие



Волжский

2019

УДК 546(07)
ББК 24.1я73
П 27

Рецензенты:

Заведующий лабораториями Регионального Научно-Технического центра Schlumberger Company, к.х.н., доцент

Паршин Г. Ю.

старший научный сотрудник, к.т.н., профессор, Филиала Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском

Гончарова Л.К.

Издается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

Перевалова, Е.А.

Растворы электролитов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.А. Перевалова ; ВПИ (филиал) ВолГТУ, – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 644 КБ). – Волжский, 2019. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3308-7

Содержит теоретический материал по свойствам и особенностям растворов электролитов: электролитическую диссоциацию, равновесие в растворах электролитов, ионные реакции, ионное произведение воды, водородный показатель, гидролиз солей, произведение растворимости, образование и растворение осадков. Приведены примеры решения задач и контрольные задания для проверки степени усвоения материала, а также в Приложении помещены справочные данные для предлагаемых задач. В пособие включена лабораторная работа по свойствам растворов электролитов. Дан перечень рекомендуемой литературы.

Предназначено для студентов химических и нехимических специальностей технических вузов.

Ил. 3, табл. 8, библиограф.: 8 назв.

ISBN 978-5-9948-3308-7

© Волгоградский государственный
технический университет, 2019
© Волжский политехнический
институт, 2019

Введение

В настоящем пособии обобщены и систематизированы сведения по химии растворов электролитов. Данный раздел является частью курсов «Химия» и «Общая и неорганическая химия».

Структура построения разделов пособия удобна для восприятия изложенного материала и способствует его лучшему изучению и закреплению.

В теоретической части освещены разделы: электролитическая диссоциация, равновесие в растворах электролитов, ионные реакции и ионные уравнения реакций, ионное произведение воды, водородный показатель, гидролиз солей, произведение растворимости, образование и растворение осадков.

Умение решать задачи является основным критерием творческого подхода к изучаемой дисциплине, поэтому пособие содержит примеры решения типовых задач и 40 вариантов контрольных заданий.

Приобретение полноценных знаний по химии невозможно без эксперимента. В данном учебном пособии предложена лабораторная работа, которая включает опыты, отражающие свойства растворов электролитов.

Данное пособие – необходимое дополнение к основной литературе по общей и неорганической химии, способствующее глубокому изучению дисциплины.

1. Электролитическая диссоциация

Вещества, расплавы или растворы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. Для растворов электролитов наблюдаются отклонения от законов Рауля и Вант – Гоффа. Так, вычисленные на основании этого закона температуры замерзания и кипения растворов электролитов соответствовали как бы завышенным концентрациям растворенных веществ. Например, для раствора 1 моль NaCl в 1000 г воды понижение температуры замерзания составляет 3,36 °С вместо расчетной величины 1,86 °С.

Особенности поведения подобных растворов объяснила *теория электролитической диссоциации* С. Аррениуса, которая в дальнейшем была развита в работах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского на основе химической теории растворения Д. И. Менделеева. Согласно теории электролитической диссоциации электролиты в расплаве или в водном растворе подвергаются *ионизации (электролитической диссоциации)*, т.е. распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы – *ионы*. Положительно заряженные ионы (например, Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) называются *катионами*, так как под действием электрического поля они движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы (например, Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) – *анионами*, так как под действием электрического поля они движутся к аноду. Причиной электролитической диссоциации является интенсивное взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация, гидратация).

Вследствие электролитической диссоциации водные растворы электролитов, во-первых, проводят электрический ток, так как в них присутствуют носители электрического заряда – ионы. Во-вторых, в результате электролитической диссоциации увеличивается число частиц растворенного вещества и, следовательно, их концентрация, поэтому возрастают и отклонения свойств раствора от свойств чистого

растворителя.

Чтобы использовать законы идеальных растворов для количественного описания коллигативных свойств электролитов, Вант – Гофф ввел в соответствующие уравнения поправочный коэффициент i , называемый *изотоническим коэффициентом Вант – Гоффа*. Он показывает, во сколько раз число частиц в растворе электролита, подвергшегося диссоциации, т.е. ионов, больше первоначального числа молекул электролита. Величина изотонического коэффициента для каждого раствора определяется экспериментально и для растворов электролитов $i > 1$.

Для растворов электролитов законы Вант – Гоффа и Рауля имеют следующий вид:

$$\pi = C_M RT; \quad \Delta t_{зам} = K C_M; \quad \Delta t_{кип} = E C_M; \quad \Delta P = P_0 \cdot \frac{i v_1}{i v_1 + v_2}.$$

Электролиты можно разделить на две группы: *истинные* и *потенциальные*. **Истинные электролиты** – это вещества, имеющие ионную кристаллическую решетку. К истинным электролитам относятся соли, а также гидроксиды щелочных металлов.

Роль воды при растворении истинного электролита, например хлорида калия, заключается в следующем. Поскольку в кристаллической решетке этого вещества уже имеются заряженные частицы, то на поверхности кристалла будет иметь место взаимодействие между этими заряженными частицами и полярными молекулами воды (рис.1).

Это взаимодействие ослабит связь между ионами в решетке и тем самым будет способствовать их переходу в раствор в виде гидратированных ионов. При растворении хлорида калия в раствор будут переходить катионы K^+ и анионы Cl^- , причем молекулы воды будут притягиваться к ионам K^+ отрицательными концами, а к ионам Cl^- - положительными. Таким образом, вокруг каждого из ионов возникает

гидратная оболочка из молекул воды, ориентированных определенным образом. Гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в нейтральные молекулы.

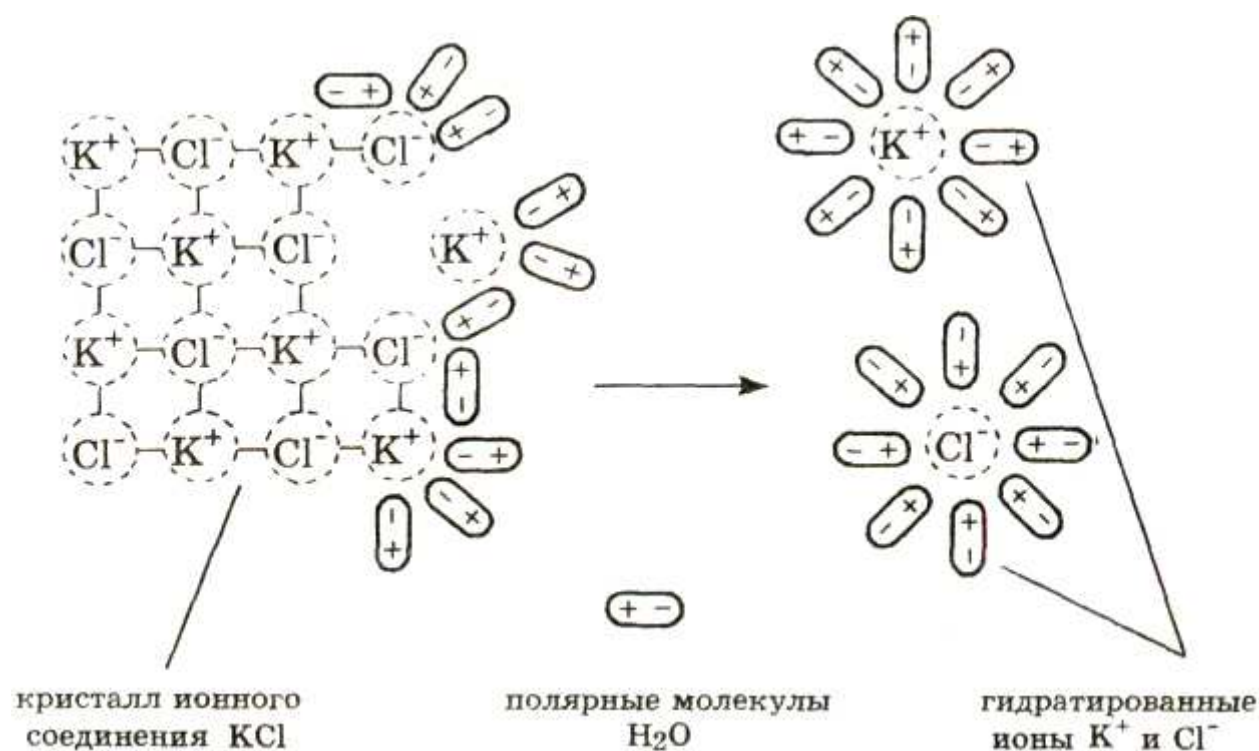


Рис.1. Растворение истинного электролита

С энергетической точки зрения процесс растворения кристалла хлорида калия с образованием гидратированных ионов K⁺ и Cl⁻ можно представить состоящим из двух процессов:

1. превращение кристалла в свободные ионы K⁺ и Cl⁻;
2. гидратация этих ионов.

Первый процесс требует затраты энергии на разрушение кристаллической решетки. Второй процесс сопровождается выделением энергии. Очевидно, суммарный энергетический эффект представляет собой сумму энергетических эффектов этих двух процессов. Большинство солей имеет прочные кристаллические решетки, поэтому затрата энергии на разрушение кристаллической решетки соли с образованием ионов обычно превышает энергетический выигрыш, получаемый за счет их гидратации.

Вследствие этого многие соли растворяются в воде эндотермически.

Потенциальные электролиты – это вещества, имеющие молекулярную структуру, однако их молекулы содержат сильнополярные ковалентные связи, а потому обладают постоянным дипольным моментом. К потенциальным электролитам относятся, например, многие кислоты (HCl , H_2SO_4). Под действием электрического поля, создаваемого приблизившимися к ним молекулами воды, молекулы этих веществ поляризуются еще сильнее (индуцированный диполь прибавляется к уже имеющемуся в молекулах постоянному диполю) и в итоге распадаются на ионы, которые при этом гидратируются (рис.2). Таким образом, потенциальные электролиты образуют ионы лишь под действием полярных молекул воды.

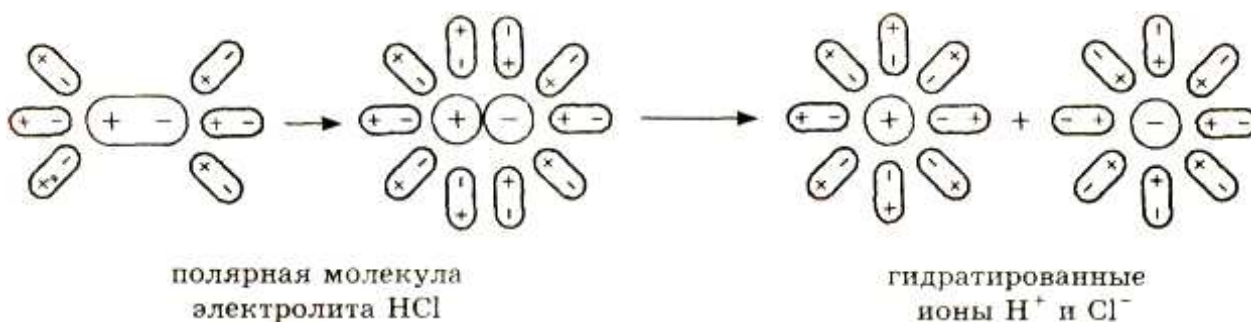


Рис.2. Растворение потенциального электролита

Диссоциация растворяющегося вещества будет протекать тем легче, чем более полярны молекулы как самого растворяемого вещества, так и растворителя. Так, HCl (более полярная молекула) диссоциирует в водном растворе в гораздо большей степени, нежели H_2S (менее полярная молекула). Этиловый спирт – менее полярный растворитель, чем вода, поэтому в спиртовых растворах ионизация растворенных веществ происходит в более слабой степени, чем в водных растворах.

2. Степень диссоциации. Сила электролитов

Если бы электролиты в растворах полностью диссоциировали на ионы, то изотонический коэффициент всегда выражался целыми числами. Но еще Вант – Гофф установил, что i выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам. Этот факт Аррениус объяснил неполной диссоциацией молекул в растворах и ввел понятие степени диссоциации.

Степень диссоциации (α) – это отношение числа диссоциированных молекул ($N_{дис}$) к общему числу молекул электролита в растворе ($N_{общ}$), выражаемое либо в долях единицы, либо (чаще) в процентах:

$$\alpha = \frac{N_{дис}}{N_{общ}}$$

По степени диссоциации электролиты условно подразделяются на сильные ($\alpha > 30\%$) и слабые ($\alpha < 3\%$). В промежутке ($3\% < \alpha < 30\%$) электролиты считаются средней силы. Сильные электролиты в разбавленных растворах находятся преимущественно в виде ионов, а слабые – преимущественно в виде молекул.

К **сильным электролитам**, если растворителем является вода, относятся:

- практически все соли;
- следующие кислоты: HCl, HI, HBr, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄;
- следующие основания: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

К **слабым электролитам** принадлежит большинство органических кислот, а также некоторые неорганические соединения: H₂S, HCN, H₂CO₃, H₂SO₃, HClO, H₂SiO₃, H₃BO₃, H₂O, NH₄OH и др.

Степень электролитической диссоциации зависит:

- от природы электролита (т.е. от его силы);
- от природы растворителя (чем полярнее растворитель, тем больше α);
- от температуры (в соответствии с принципом Ле Шателье, если диссоциация протекает с поглощением теплоты, то с повышением температуры α увеличивается, если с выделением теплоты, то α понижается);
- от концентрации раствора (при разбавлении раствора степень диссоциации возрастает).

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита соотношением:

$$i = 1 + \alpha(k-1) \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{i-1}{k-1},$$

где k – число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита (для NaCl $k=2$, для Na₂CO₃ $k=3$, для FeCl₃ $k=4$ и т.д.)

3. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Константа равновесия этого процесса называется *константой диссоциации* (K_d).

Для процесса диссоциации некоторого электролита $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$ константа диссоциации будет иметь следующий вид:

$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Чем больше значение константы диссоциации, тем более глубоко протекает ионизация данного электролита. Все это справедливо лишь для растворов слабых электролитов ($\alpha \ll 1$), в которых данные электролиты находятся, главным образом, в виде недиссоциированных молекул, а доля

ионов невелика. В этом случае константа диссоциации – величина постоянная при данной температуре и может служить мерой относительной силы слабых электролитов. Значения констант диссоциации слабых электролитов можно найти в справочнике (см. табл.2 в Приложении).

Величина константы диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, но не зависит от концентрации раствора. С изменением концентрации слабого электролита его степень диссоциации изменяется таким образом, что значение константы диссоциации остается постоянным.

Пусть некоторый слабый электролит диссоциирует с образованием двух ионов на одну диссоциирующую частицу:



Концентрация каждого из этих ионов составляет ($C_m \cdot \alpha$), где α – степень диссоциации, а C_m – исходная молярная концентрация электролита в растворе. Тогда концентрация недиссоциированных молекул будет равна $C_m(1-\alpha)$. Подставив эти величины в выражение константы диссоциации, получим:

$$K_d = \frac{C_m \alpha \cdot C_m \alpha}{C_m (1 - \alpha)} = \frac{C_m \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Последнее уравнение выражает **закон разбавления Оствальда**: *степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.*

Для растворов, в которых диссоциация электролитов очень мала ($\alpha \ll 1$), уравнение упрощается:

$$K_d = C_m \alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_m}}$$

Для расчетов, связанных с диссоциацией кислот, удобно пользоваться не константой диссоциации, а так называемым *показателем*

константы диссоциации pK :

$$pK_{\alpha} = - \lg K_{\alpha}.$$

С возрастанием K_{α} , т.е. с увеличением силы кислоты, значение pK_{α} уменьшается; следовательно, чем больше pK_{α} , тем слабее кислота.

Закон разбавления Оствальда позволяет более точно разделить все электролиты на две группы:

- электролиты, поведение которых подчиняется закону разбавления (при разбавлении раствора сохраняется постоянной константа диссоциации электролита), – это *слабые электролиты*;
- электролиты, поведение которых этому закону не подчиняется, – *сильные электролиты*.

4. Сильные электролиты

Экспериментальное определение степени диссоциации сильных электролитов приводит к заниженным значениям α по сравнению с предположением, что такие электролиты диссоциируют в растворе почти полностью. Экспериментально определяемая степень диссоциации получила название *кажущейся степени диссоциации**. Значение кажущейся степени диссоциации всегда ниже значения истинной степени диссоциации.

В водных растворах сильные электролиты диссоциируют практически полностью. В отличие от растворов слабых электролитов их растворы содержат значительно большее число ионов. Это приводит к сильному межионному взаимодействию. В результате, около каждого иона находятся преимущественно ионы противоположного знака: образуются так называемые *ионные пары* (рис.3). Как следствие, возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в химических процессах.

* Кажущаяся степень диссоциации электролита обычно определяется по электропроводимости его раствора.

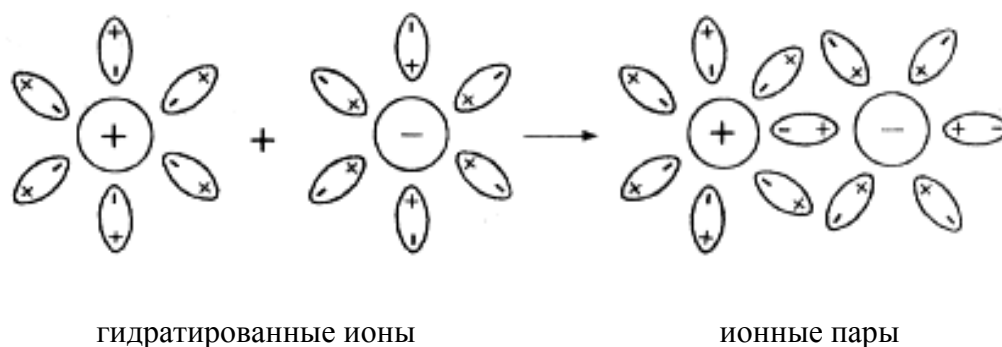


Рис.3. Схема образования ионной пары

Кроме того, вокруг каждого иона создается «ионная атмосфера» из противоположно заряженных ионов. Это снижает подвижность ионов и, следовательно, электропроводимость раствора, что приводит к заниженным значениям степени диссоциации, определяемым из эксперимента. В результате ионы в растворе будут вести себя так, как если бы их концентрация была меньше, чем вычисленная на основании предположения о полной диссоциации. Отличие кажущейся степени диссоциации от истинной будет тем большим, чем выше концентрация раствора. Как следствие, не будет соблюдаться постоянство величины K_D при изменении концентрации раствора.

Применить уравнение для константы диссоциации к сильным электролитам возможно при замене значений концентраций на так называемые активности a . Под активностью электролита a понимают эффективную концентрацию, в соответствии с которой он участвует в различных процессах. Активность отражает действительное состояние ионов в растворе, учитывая взаимодействие ионов с другими частицами (молекулами растворителя, ионами).

Активность и концентрация связаны соотношением:

$$a = f \cdot C_M,$$

где a – активность электролита, моль/л;

C_m – молярная концентрация электролита, моль/л;

f – коэффициент активности (величина безразмерная).

Коэффициент активности f выражает отклонение раствора с концентрацией C_m от поведения раствора при бесконечном разведении, т.е. в отсутствии межмолекулярных взаимодействий.

Экспериментальные значения активности и коэффициента активности электролита можно определить, например, криометрическим, осмометрическим, электрохимическим методами.

Коэффициенты активности различных ионов различны, они изменяются при изменении условий, в частности, при изменении концентрации. В концентрированных растворах коэффициенты активности обычно меньше единицы. При разбавлении раствора он приближается к единице, и при большом разбавлении значение активности можно принять равным концентрации иона, т. е. при разбавлении раствора $f \rightarrow 1$, $a \rightarrow c$.

В разбавленных растворах ($C_m \leq 0,5$ моль/л) природа иона незначительно влияет на значение коэффициента активности, т.к. межмолекулярные взаимодействия определяются только зарядами ионов и их концентрацией. При этом количественной характеристикой межмолекулярных электростатических взаимодействий является ионная **сила раствора I** – величина, измеряемая полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2}(C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2),$$

где $C_1, C_2 \dots C_n$ - молярные концентрации ионов, моль/кг;

$z_1, z_2 \dots z_n$ - заряд соответствующего иона.

Для бинарных электролитов типа:

а) A^+X^- ($\text{NaCl}, \text{HNO}_3, \text{HCl}, \text{HClO}_4$) $I = \frac{1}{2}(C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2) = C$;

б) $A^{2+}X_2^-$ или $A_2^+X^{2-}$ ($\text{CaCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4$) $I = \frac{1}{2}(C \cdot 2^2 + 2C \cdot 1^2) = 3C$;

в) $A^{2+}X^{2-}$ ($\text{MgSO}_4, \text{ZnSO}_4$) $I = \frac{1}{2}(C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2) = 4C$;

г) $A^{3+}X_3^-$ или $A^{3+}X_3^{3-}$ ($AlCl_3, Na_3PO_4$) $I = 6C$ и т.д.

В 1923 г. П. Дебай и Э. Хюккель показали, что для разбавленных водных растворов с ионной силой $I \leq 0,01$ коэффициенты активности ионов можно рассчитать по формуле:

$$\lg f_i = -0,5z_i^2 \sqrt{I},$$

где f_i – коэффициент активности i - катиона (аниона);

z_i – заряд i - катиона (аниона).

Эти уравнения являются математическим выражением предельного закона Дебая – Хюккеля: *в разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинаковой зарядности равны независимо от химической природы.*

С уменьшением концентрации растворов (уменьшением ионной силы) коэффициенты активности возрастают и при предельном разбавлении стремятся к единице. При очень больших концентрациях растворов некоторых электролитов коэффициент активности возрастает и достигает значений больше единицы, т. е. активность оказывается выше концентрации частиц. С повышением заряда иона коэффициент активности уменьшается (табл. 1).

Таблица 1

Значения f в зависимости от ионной силы I и заряда иона z

Заряд иона	Ионная сила раствора I , моль/кг							
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
± 1	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
± 2	0,87	0,82	0,74	0,66	0,57	0,44	0,33	0,24
± 3	0,73	0,64	0,51	0,39	0,28	0,15	0,08	0,04
± 4	0,56	0,45	0,30	0,19	0,10	0,04	0,01	0,003

Коэффициенты активности сами по себе не раскрывают природы процессов, протекающих в реальных системах. Они просто позволяют, используя простейшие соотношения, быстро и легко рассчитать реальные свойства растворов.

Для расчета константы диссоциации сильного электролита вместо концентрации необходимо использовать соответствующие активности. Для процесса диссоциации некоторого сильного электролита $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$ константа диссоциации будет иметь следующий вид:

$$K_d = \frac{a(A^+) \cdot a(B^-)}{a(AB)}$$

При добавлении к раствору слабого электролита другого сильного электролита, содержащий один из ионов, образующихся при диссоциации первого электролита, резко возрастает концентрация одноименных ионов. Например, к раствору уксусной кислоты добавили ацетат калия. Как соль, CH_3COOK диссоциирует в водном растворе почти полностью. Поэтому при добавлении этой соли в растворе резко возрастает концентрация ацетатионов CH_3COO^- . Чтобы при этом величина константы диссоциации

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

осталась постоянной, должна возрасти концентрация недиссоциированной уксусной кислоты или должны уменьшиться концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- . И то, и другое произойдет, если часть ионов H^+ и CH_3COO^- образует молекулы CH_3COOH . Соответственно, степень диссоциации CH_3COOH уменьшится. Таким образом, *степень диссоциации слабого электролита уменьшается при введении в его раствор ионов, одинаковых с образуемыми им самим.*

5. Свойства кислот, солей и оснований с точки зрения теории электролитической диссоциации

Кислоты. Теория электролитической диссоциации определяет

кислоты как электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием иона водорода.

Для кислот характерны следующие общие свойства, связанные с наличием гидратированного иона водорода:

- способность взаимодействовать с основаниями с образованием солей;
- способность взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода;
- способность изменять цвет индикаторов, например, вызывать красную окраску лакмуса;
- кислый вкус.

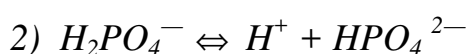
Уравнение электролитической диссоциации кислот:



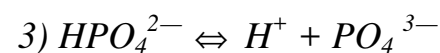
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Каждой ступени диссоциации соответствует своя константа диссоциации (K_1 , K_2 , K_3 и т. д.). Например, для диссоциации фосфорной кислоты:



$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$



$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

Уменьшение константы от первой ступени к третьей связано с тем, что оторвать протон становится все труднее по мере того, как растет отрицательный заряд у образующейся частицы.

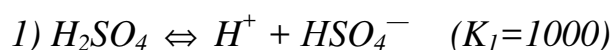
Константа полной диссоциации равна произведению констант,

соответствующих отдельным стадиям диссоциации. Например, в случае фосфорной кислоты для процесса:



$$K = \frac{[H^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 6,2 \cdot 10^{-22}$$

Даже сильные многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато.



Т. о., при диссоциации по второй ступени ион HSO_4^- ведет себя как слабая кислота. При $C_m(H_2SO_4) = 1$ моль/л в водном растворе концентрация ионов HSO_4^- на два порядка выше концентрации ионов SO_4^{2-} . Последние начинают преобладать только при $C_m(H_2SO_4)$ ниже примерно 0,01 моль/л.

Для оценки степени диссоциации слабых электролитов достаточно учитывать лишь первую ступень диссоциации – ею, в первую очередь, определяется концентрация ионов в растворе.

Основания. С точки зрения теории электролитической диссоциации основания – это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-иона.

Водные растворы оснований обладают следующими общими свойствами, определяемыми присутствием гидроксид-иона:

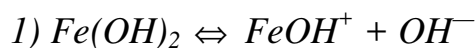
- способностью взаимодействовать с кислотами с образованием солей;
- способностью изменять цвета индикаторов иначе, чем их изменяют кислоты, например, они вызывают синюю окраску лакмуса;
- своеобразным «мыльным» вкусом.

Уравнение электролитической диссоциации оснований:

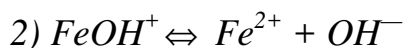


Многокислотные основания также как и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Каждой ступени диссоциации соответствует

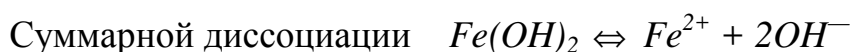
своя константа. Чем больше константа диссоциации данного основания, тем оно сильнее. Например, для диссоциации гидроксида железа (II):



$$K_1 = \frac{[FeOH^+] \cdot [OH^-]}{[Fe(OH)_2]}$$



$$K_2 = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]}{[FeOH^+]}$$



отвечает константа: $K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}$

При ступенчатой диссоциации веществ распад по последующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей: $K_1 > K_2 > K_3 \dots$

Существуют гидроксиды, которые могут диссоциировать как кислоты и как основания:

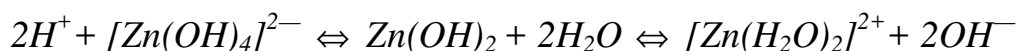


Такие гидроксиды называются **амфотерными гидроксидами** или **амфотерными электролитами**. К ним относятся гидроксиды цинка $Zn(OH)_2$, алюминия $Al(OH)_3$, свинца $Pb(OH)_2$, олова $Sn(OH)_2$, хрома $Cr(OH)_3$ и некоторые другие.

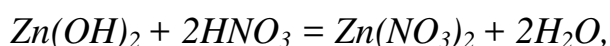
Амфотерность объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом, поэтому диссоциация возможна по местам обеих связей. В растворе амфотерного гидроксида существует сложное равновесие, в котором участвуют продукты диссоциации как по типу кислоты, так и по типу основания.

Диссоциацию гидроксида цинка можно представить следующей

схемой:



Прибавление кислоты смещает эти равновесия влево, а прибавление щелочи – вправо. Поэтому в кислой среде преобладает диссоциация по типу основания, а в щелочной – по типу кислоты. В обоих случаях связывание в молекулы воды ионов, образующихся при диссоциации малорастворимого амфотерного электролита, вызывает переход в раствор новых порций таких ионов, их связывание, переход в раствор новых ионов и т. д. Следовательно, растворение такого электролита происходит как в растворе кислоты, так и в растворе щелочи. При взаимодействии гидроксида цинка, например, с азотной кислотой образуется нитрат цинка:



при взаимодействии с гидроксидом калия – цинкат калия (тетрагидроксоцинкат калия):



Значение pH , при котором амфотерный гидроксид диссоциирует в равной степени и как основание, и как кислота, называется **изоэлектрической точкой**. Например, для гидроксида цинка изоэлектрическая точка соответствует $pH = 11$, а для гидроксида алюминия $pH = 4,6$. Для малорастворимых амфотерных гидроксидов изоэлектрическая точка отвечает минимуму растворимости.

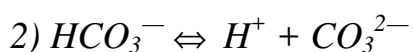
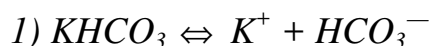
Соли. С точки зрения теории электролитической диссоциации соли можно определить, как *электролиты, которые диссоциируют с отщеплением катиона, отличного от иона водорода, и аниона, отличного от гидроксид-иона.*

Как правило, соли хорошо диссоциируют и тем лучше, чем меньше заряд ионов, образующих соль. Ионов, которые были бы общими, для водных растворов всех солей нет, поэтому соли и не обладают общими

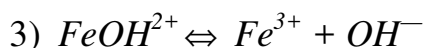
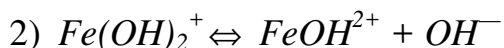
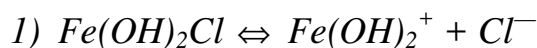
свойствами. Уравнение электролитической диссоциации средних (нормальных) солей:



Кислые и основные соли также диссоциируют ступенчато, например, диссоциацию гидрокарбоната калия можно записать как двухступенчатый процесс:



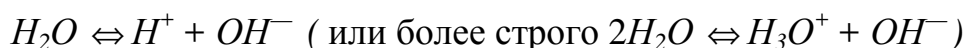
При растворении в воде дигидроксохлорид железа (III) диссоциирует согласно уравнениям:



Диссоциация гидроаниона или гидроксокатиона идентична второй или третьей ступени диссоциации соответствующих кислоты или основания и потому подчиняется тем же закономерностям, которые были сформулированы для ступенчатой диссоциации кислот и оснований. В частности, если основная соль соответствует слабому основанию, а кислая соль – слабой кислоте, то диссоциация гидроаниона или гидроксокатиона (т. е. вторая или третья ступень диссоциации соли) протекает в незначительной степени.

6. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели

Вода – очень слабый электролит, диссоциирующий по схеме:



Выражение для константы диссоциации воды

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,86 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

можно представить в другой форме:

$$K_d \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Так как диссоциирована лишь ничтожная доля молекул воды, то равновесную концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной общей молярной концентрации воды (1 литр содержит 1000 г воды):

$$[H_2O] = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O) \cdot V} = \frac{1000}{18,02 \cdot 1} = 55,55 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Подставляя найденные значения в выражение константы диссоциации, получаем:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14} = K_w$$

Константа K_w , равная произведению концентраций ионов H^+ и OH^- , величина постоянная при данной температуре, получила название **ионное произведение воды** – в чистой воде или любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций водород- и гидроксид-ионов есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды K_w .

$$\text{В чистой воде при } 25^\circ\text{C} \quad [H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Постоянство K_w требует, чтобы изменение концентрации одного из ионов, на которые диссоциирует вода, компенсировалось изменением концентрации другого иона в противоположную сторону. На основании этого, зная концентрацию ионов H^+ в каком-то растворе, легко вычислить концентрацию ионов OH^- и, наоборот, зная концентрацию ионов OH^- , легко вычислить концентрацию H^+ .

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны ($[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$), называются **нейтральными**.

В **кислых** растворах (реакция среды кислая):

$$[H^+] > [OH^-];$$

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$[OH^-] < 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

В **щелочных** растворах (реакция среды щелочная):

$$[OH^-] > [H^+];$$

$$[OH^-] > 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Реакцию среды можно выразить другим, более удобным способом: вместо концентраций ионов указывают их десятичные логарифмы, взятые с обратным знаком: $pH = -\lg[H^+]$ – **водородный показатель**;

$$pOH = -\lg[OH^-] \text{ – гидроксильный показатель}.$$

Для чистой воды при комнатной температуре $pH = 7$ (среда нейтральная).

В **кислых** растворах (реакция среды кислая):

$$pH < 7;$$

$$pOH > 7.$$

В **щелочных** растворах (реакция среды щелочная):

$$pH > 7;$$

$$pOH < 7.$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - pH$$

Диссоциация воды – сильно эндотермический процесс ($\Delta H^0 = 57,4$ кДж/моль). В соответствии с принципом *Ле Шателье* при повышении температуры равновесие диссоциации воды значительно смещается вправо, вследствие чего возрастают K_W и $[H^+]$, соответственно уменьшается pH :

Температура, °С	0	25	100
$K_W \cdot 10^{14}$	0,13	1,0	74
pH	7,4	7,0	6,1

Для многих процессов (химических и биологических) величина pH имеет большое значение. Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от их pH . Растения могут нормально произрастать лишь при значениях pH почвенного раствора, лежащих в определенном интервале, характерном для данного вида растения. Для человека и животных pH многих биологических жидкостей имеет строго определенное значение.

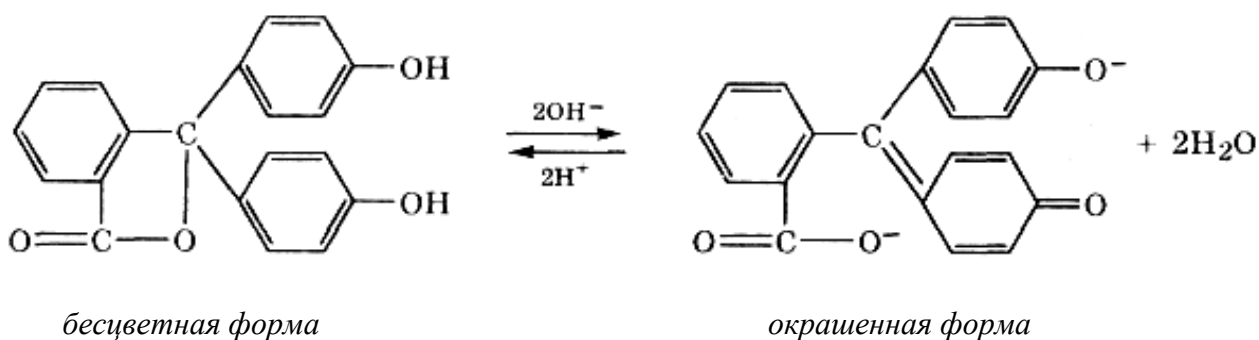
Таблица 2

Значение pH различных биожидкостей и тканей организма человека

Биожидкость	pH (в норме)
Сыворотка крови	$7,4 \pm 0,05$
Слюна	6,35 – 6,85
Желудочный сок	0,9 – 1,1
Спинно-мозговая жидкость	$7,4 \pm 0,05$
Молоко	6,6 – 6,9
Кожа (различные слои)	6,2 – 7,5
Печень	6,4 – 6,9

Значение pH растворов можно определять с помощью специальных приборов (pH – метров). Для приблизительного определения pH служат кислотно-основные индикаторы, которые представляют собой слабые органические кислоты (фенолфталеин) или основания (метилоранж).

Действие кислотно-основных индикаторов основано на том, что диссоциированная и недиссоциированная формы индикатора имеют разную окраску. Например, фенолфталеин в недиссоциированной форме HAc – бесцветный, а в анионной форме Ac^- - малиновый. Разная окраска диссоциированной и недиссоциированной форм индикатора связана с их разным строением:



В зависимости от окраски молекулярной и ионной форм индикаторы могут быть двухцветными (имеют окраску обе формы), например метилоранж, лакмус, или одноцветными (одна из форм бесцветна), например фенолфталеин.

Если индикатор представляет собой органическую кислоту, он диссоциирует по схеме:



где Ac^- - кислотный остаток этой кислоты.

В кислой среде при высокой концентрации ионов водорода равновесие диссоциации индикатора смещено влево, т. е. его диссоциация подавляется, причем в тем большей степени, чем меньше сила кислоты, являющейся индикатором.

Для каждого индикатора существует определенный **интервал изменения окраски**, в этом интервале концентрации ионизованной и неионизованной форм соизмеримы, и окраска индикатора меняется в зависимости от pH раствора. За пределами этого интервала окраска индикатора остается практически постоянной вне зависимости от pH раствора.

Поскольку у каждого индикатора есть свой интервал изменения окраски, утверждение, что индикатор указывает на кислую или щелочную среду, является неточным. Например, не следует говорить, что **метилоранж** в кислой среде красный. У этого индикатора окраска

меняется в интервале $pH = 3,1 - 4,4$. Поэтому, например, при $pH = 5$, т. е. в кислой среде, метилоранж покажет желтую окраску – как в щелочной среде. Столь же неверно утверждение, что метилоранж в нейтральной среде – оранжевый. Оранжевым будет лишь его концентрированный спиртовой раствор, а добавленный к нейтральному раствору метилоранж примет желтую окраску, что соответствует его цвету при $pH = 4,4$. Аналогичным образом, **фенолфталеин** меняет окраску в интервале $pH = 8,2—10$. Из наиболее употребительных индикаторов лишь **лакмус** изменяет окраску примерно около $pH = 7$.

Если pH исследуемого раствора оказывается за пределами интервала, в котором данный индикатор меняет окраску, то этот индикатор может лишь показать, что pH больше или меньше какого-то значения. В этом случае для определения pH следует использовать другие индикаторы, с другим интервалом изменения окраски, постепенно сужая таким образом интервал, в котором может лежать значение pH исследуемого раствора. Характеристики наиболее распространенных индикаторов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Важнейшие индикаторы

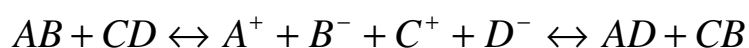
<i>Индикатор</i>	Цвет индикатора в различных средах		
	<i>в кислой</i>	<i>в нейтральной</i>	<i>в щелочной</i>
Метиловый оранжевый	Красный ($pH < 3,1$)	Оранжевый ($3,1 < pH < 4,4$)	Желтый ($pH > 4,4$)
Метиловый красный	Красный ($pH < 4,2$)	Оранжевый ($4,2 < pH < 6,3$)	Желтый ($pH > 6,3$)
Фенолфталеин	Бесцветный ($pH < 8$)	Бледно-малиновый ($8 < pH < 9,8$)	Малиновый ($pH > 9,8$)
Лакмус	Красный ($pH < 5$)	Фиолетовый ($5 < pH < 8$)	Синий ($pH > 8$)

Существуют **универсальные индикаторы**, представляющие собой смесь нескольких индикаторов, каждый из которых меняет цвет в своей

области pH , поэтому цвет универсального индикатора в целом изменяется в гораздо большем интервале pH . Индикаторы позволяют определять pH с точностью до нескольких десятых долей единицы.

7. Обменные реакции в растворах электролитов

Реакции между электролитами в растворе – это реакции между ионами, или *ионные реакции*. Например, смешаны разбавленные растворы электролитов AB и CD . В результате диссоциации электролитов в растворе будут находиться 4 вида ионов: A^+ , B^- , C^+ и D^- , которые могут соединиться в другой комбинации, если между ними возможна реакция обмена:



Будет ли это равновесие смещено вправо, т. е. пойдет ли реально реакция обмена, зависит от характера потенциальных продуктов реакции. *Реакция обмена между электролитами в растворе возможна, т. е. практически необратима, если один из продуктов уходит из сферы реакции:*

- *выпадает в осадок;*
- *выделяется в виде газа;*
- *является малодиссоциированным соединением.*

Ионные реакции записываются с помощью *ионно-молекулярных уравнений* (полных и сокращенных). При этом *слабые электролиты, практически нерастворимые вещества, неэлектролиты* (простые вещества, оксиды, газообразные вещества) необходимо записывать в молекулярной, а сильные электролиты – в ионной форме.

Для составления ионно-молекулярных уравнений надо знать, какие соли растворимы в воде и какие практически нерастворимы. Для этого используют табл.3 в Приложении или руководствуются общими характеристиками растворимости в воде важнейших солей, приведенными в табл. 4.

При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что алгебраическая сумма зарядов ионов, на которые диссоциируют электролиты, равна нулю, что следует из электронейтральности как отдельных веществ, участвующих в ионной реакции, так и системы в целом.

Таблица 4

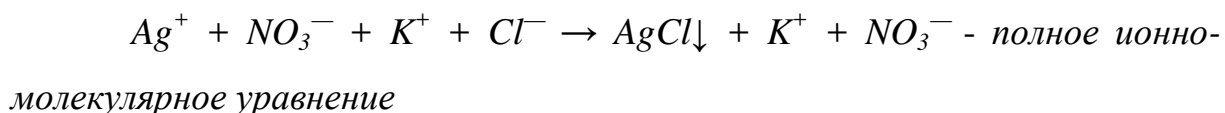
Растворимость важнейших кислот в воде

Анионы и катионы	Растворимость солей
NO_3^-	Растворимы все соли
Cl^-	Растворимы все соли, кроме $AgCl, CuCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$
SO_4^{2-}	Растворимы все соли, кроме $BaSO_4, SrSO_4, PbSO_4$; малорастворим $CaSO_4$,
CO_3^{2-}	Из средних солей растворимы только соли натрия, калия и аммония.
PO_4^{3-}	Из средних солей растворимы только соли натрия, калия и аммония.
Na^+, K^+, NH_4^+	Растворимы почти все соли

Пример 1. Реакцию между водными растворами нитрата серебра и хлорида калия можно записать следующим образом:



Представив сильные электролиты в ионной форме, а нерастворимое вещество – в молекулярной форме, получим:

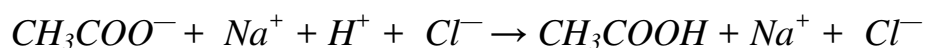


Состояние ионов K^+ и NO_3^- после реакции мало отличается от их состояния до реакции, можно приближенно считать, что эти ионы не принимают участия в реакции. Сократив их в приведенном выше уравнении, реакцию можно записать следующим образом:



Последнее уравнение хорошо отражает сущность реакции, которая сводится к взаимодействию ионов серебра и хлора, образующих $AgCl$, независимо от того, какие именно растворимые соли, содержащие эти ионы, были взяты для проведения реакции. В этом случае реакция обмена имеет место, потому что образуется практически нерастворимый хлорид серебра, который выпадает в осадок.

Пример 2. В реакции $CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$ уксусная кислота – слабый электролит, потому ее необходимо записать в молекулярной форме, в то время как все другие вещества – соляная кислота и обе соли – сильные электролиты, которые следует представить в ионной форме. *Полное ионно-молекулярное уравнение* будет иметь вид:



сокращенное ионно-молекулярное уравнение



показывает, что реакция обмена имеет место, так как образуется слабый электролит – уксусная кислота.

Пример 3. Хорошо знакомая из лабораторной практики реакция получения углекислого газа



также представляет собой реакцию обмена, в которой $CaCO_3$ – малорастворимое вещество, H_2O – слабый электролит, а CO_2 – газообразное вещество, которое не является электролитом. *Полное ионно-молекулярное уравнение* имеет вид:



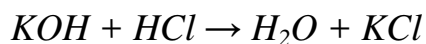
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение



передает сущность реакции: углекислый газ можно получать действием кислот на карбонаты. Реакция практически необратима, так как

CO_2 удаляется в виде газа из реакционной системы.

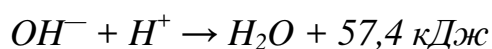
Пример 4. Представляет интерес реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например:



Полное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение показывает, что эта реакция фактически сводится к взаимодействию иона водорода и гидроксид-иона:



Поэтому тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием независимо от природы веществ равен тепловому эффекту процесса ассоциации воды.

Если же в реакции нейтрализации принимают участие слабые электролиты, то на процесс нейтрализации накладывается другой процесс – диссоциация слабого электролита, в результате чего тепловой эффект суммарной реакции оказывается отличным от величины 57,4 кДж/моль. Например, тепловой эффект нейтрализации растворов HF и $HClO$ гидроксидом натрия составляет соответственно 67,0 и 41,9 кДж/моль.

В общем случае, если в ионную реакцию вступают полностью диссоциированные электролиты и реакция сводится к взаимодействию каких-либо ионов с образованием малодиссоциированного вещества, то тепловой эффект такой реакции зависит только от природы взаимодействующих ионов и практически не зависит от природы исходных электролитов.

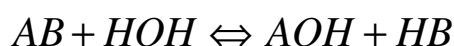
При написании уравнений реакций между растворами электролитов необходимо учитывать причины, мешающие реальному протеканию той или иной реакции. Так, если раствор электролита взаимодействует с твердым веществом, а один из продуктов

малорастворим, то реакция может быстро прекратиться из-за того, что на поверхности твердого исходного вещества образуется слой твердого продукта реакции, препятствующего дальнейшему ее протеканию. Именно поэтому для получения углекислого газа действием кислоты на мрамор берут соляную, а не серную кислоту. В случае серной кислоты мрамор быстро покрывается слоем гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), и реакция практически прекращается.

Реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных электролитов или наименее растворимых веществ.

8. Гидролиз солей

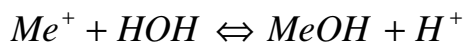
В общем случае гидролизом называется разложение какого-либо вещества под действием воды. Гидролиз соли представляет собой реакцию, обратную реакции нейтрализации. Так, если гидролизуется соль, состоящая из катиона A и аниона B (для простоты примем их однозарядными), то имеет место обратимая реакция:



(HON – удобная форма записи молекулы воды в уравнениях гидролиза).

Поскольку в водных растворах нормальные соли полностью ионизованы, то можно отдельно рассматривать гидролиз соответствующих ионов. Между ионом и окружающими его молекулами воды имеет место ион-дипольное взаимодействие, усиливающее поляризацию молекул воды. Если взаимодействие между ионом и молекулами воды достаточно сильное, то может произойти отрыв от молекулы воды протона или гидроксид-иона, или, как говорят, их лабильзация. Имеется определенная зависимость между ионизационным потенциалом атома, соответствующего данному положительному иону, и склонностью этого иона к гидролизу. Действительно, ионизационный потенциал, характеризуя процесс отрыва электрона от нейтрального атома с

образованием положительного иона, тем самым характеризует и обратный процесс – способность данного положительного иона притягивать отрицательный заряд (электрон), образуя нейтральный атом. В общем случае для процесса



равновесие будет смещено вправо в тем большей степени, чем сильнее ион Me^+ притягивает отрицательный заряд (электрон или ион OH). При этом, поскольку ионизационный потенциал растет для каждого следующего отрываемого электрона ($I_1 < I_2 < I_3$), способность к поляризующему действию на молекулы воды резко возрастает с ростом заряда иона.

С другой стороны, чем сильнее ион Me^{n+} притягивает отрицательный заряд, тем в меньшей степени подвержен ионизации соответствующий гидроксид $Me(OH)_n$. Следовательно, положительный ион должен подвергаться гидролизу тем в большей степени, чем слабее соответствующее ему основание. Таким образом, количественной мерой склонности положительного иона к гидролизу может служить сила соответствующего основания как электролита. Применив аналогичные рассуждения к отрицательным ионам, мы приходим к выводу, что для отрицательного иона мерой склонности к гидролизу может служить сила соответствующей кислоты. Рассматривая соль как соединение, образованное соответствующими катионом и анионом, можно сделать практический вывод, что *гидролизуются в заметной степени будут соли, соответствующие слабой кислоте или слабому основанию, или и тому и другому вместе*. Напротив, соли, соответствующие сильному основанию и сильной кислоте, практически не будут гидролизироваться. Так, ионам Na^+ и Cl^- соответствуют сильное основание и сильная кислота ($NaOH$ и HCl). Поэтому в водном растворе хлорид натрия не гидролизован.

Для практической оценки того, насколько сильно гидролизована какая-либо соль в тех или иных условиях, пользуются понятием ***степень***

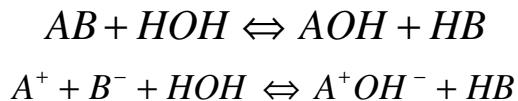
гидролиза (h), понимая под последней *отношение количества соли, подвергшейся гидролизу, к общему количеству соли в растворе*. Степень гидролиза может быть выражена в долях от единицы или в процентах.

Равновесие процесса гидролиза соли *AB* будет смещено вправо тем сильнее, чем слабее электролиты *AOH* и *HB*. Оно подчиняется закону действующих масс и характеризуется константой равновесия, называемой константой гидролиза K_h , постоянной для данной соли при данной температуре. В разбавленных растворах концентрацию воды можно считать постоянной.

Рассмотрим в общем виде типичные случаи гидролиза солей, причем для простоты катион и анион примем однозарядными.

1. *Гидролиз солей, соответствующих сильному основанию и слабой кислоте*

Гидролиз таких солей может быть выражен следующими уравнениями:



или сокращенно:



Так как кислота *HB* слабая и поэтому мало диссоциирована, в растворе в результате гидролиза соли появляется избыток ионов *OH*⁻, и раствор приобретает щелочную реакцию (pH > 7). В этом случае константа гидролиза равна

$$K_h = \frac{[OH^-][HB]}{[B^-]}$$

Из ионного произведения воды следует, что $[OH^-] = K_w / [H^+]$. С другой стороны, из выражения константы диссоциации слабой кислоты *HB* находим концентрацию анионов кислоты:

$$K_{HB} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} \Rightarrow [B^-] = \frac{K_{HB}[HB]}{[H^+]}$$

Подставив значение $[B^-]$ и $[OH^-]$ в выражение K_h и выполнив необходимые сокращения, получим:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HB}}$$

Таким образом, K_h обратно пропорциональна K_{HB} , т.е. чем слабее кислота, соответствующая данной соли, тем больше константа гидролиза.

Для соли AB , соответствующей сильному основанию AOH и слабой кислоте HB , по аналогии с выводом формулы для закона разбавления, можно записать, подставив вместо степени диссоциации степень гидролиза:

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C_M}{1 - h}$$

или приближенно: $K_h = h^2 C_M$, откуда $h = \sqrt{K_h / C_M}$.

Заменив K_h на K_w/K_{HB} , получаем формулу для вычисления степени гидролиза в растворе соли, соответствующей сильному основанию и слабой кислоте:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{HB} \cdot C_M}}$$

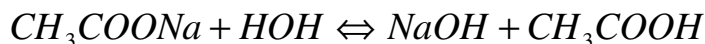
Поскольку $[OH^-] = hC_M$, то концентрация ионов водорода

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot h}}$$

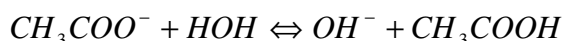
и после подстановки выражения для степени гидролиза h получим:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HB}}{C_M}}$$

Примерами солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, могут служить Na_2CO_3 , CH_3COONa , K_2S , KCN . Так, гидролиз соли CH_3COONa , происходящий при ее растворении в воде, можно выразить следующим уравнением:



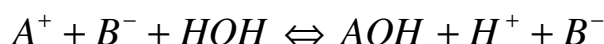
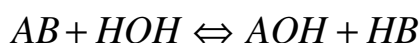
В этом случае ацетат-ионы, образуя слабую уксусную кислоту, смещают равновесие диссоциации воды $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ вправо:



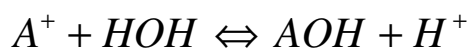
В результате в растворе увеличивается равновесная концентрация гидроксид-ионов OH^- , и реакция становится щелочной ($pH > 7$).

2. Гидролиз солей, соответствующих слабому основанию и сильной кислоте

Гидролиз таких солей можно записать следующими уравнениями:



или в сокращенной ионно-молекулярной форме:



Так как основание AOH слабое и, следовательно, мало диссоциировано, в растворе в результате **гидролиза солей, соответствующих слабому основанию и сильной кислоте, появляется избыток ионов H^+ , и раствор приобретает кислую реакцию ($pH < 7$).**

Как и в предыдущем случае, найдем выражение константы гидролиза солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

$$K_h = \frac{[AOH][H^+]}{[A^+]}$$

Значение концентрации катионов основания $[A^+]$ найдем из выражения константы диссоциации основания:

$$K_{AOH} = \frac{[A^+][OH^-]}{[AOH]} \Rightarrow [A^+] = \frac{K_{AOH}[AOH]}{[OH^-]}$$

Подставив это значение в уравнение K_h и учитывая, что $[H^+] = K_w/[OH]$, получим:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{AOH}}$$

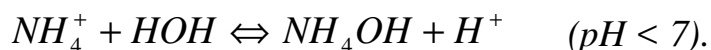
Таким образом, в этом случае K_h обратно пропорциональна K_{AOH} , т.е. чем слабее основание, соответствующее данной соли, тем больше константа гидролиза.

Для вычисления степени гидролиза и концентрации ионов H^+ в растворе соли служат формулы, выведенные по аналогии с предыдущим случаем:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{AOH} \cdot C_M}}; \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_M}{K_{AOH}}}$$

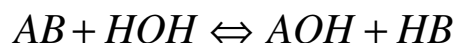
Примерами солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, могут служить NH_4Cl , $Al_2(SO_4)_3$, $Zn(ClO_4)_2$, $Cu(NO_3)_2$.

Гидролиз соли NH_4Cl в растворе приводит к образованию слабого основания NH_4OH и возрастанию равновесной концентрации ионов водорода:



3. Гидролиз солей, соответствующих слабому основанию и слабой кислоте

В результате гидролиза таких солей образуются два слабых электролита, а реакция среды зависит от соотношения силы этих электролитов. Уравнения гидролиза имеют вид:



$$K_h = \frac{[AOH][HB]}{[A^+][B^-]}$$

Рассуждая так же, как и в предыдущих случаях, найдем значение

константы гидролиза соли, выразив ее через значения констант диссоциации соответствующих слабых электролитов – основания и кислоты:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{AOH} K_{HB}}$$

В этом случае константа гидролиза обратно пропорциональна произведению констант диссоциации обоих слабых электролитов, и, очевидно, чем слабее каждый из электролитов, тем больше константа гидролиза данной соли, образованной этими электролитами.

Для вычисления степени гидролиза и концентрации ионов H^+ можно воспользоваться формулами:

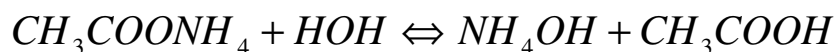
$$h \cdot = \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{AOH} \cdot K_{HB}}}; \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HB}}{K_{AOH}}}$$

Гидролиз таких солей не зависит от концентрации соли в растворе и проходит намного глубже, чем в предыдущих двух случаях: в формуле для h в подкоренном выражении знаменатель содержит произведение констант диссоциации, которые для слабых электролитов значительно меньше единицы, следовательно, h будет принимать в этом случае большие значения, чем в случае солей, образованных одним слабым электролитом (при одинаковых концентрациях).

Примерами солей, соответствующих слабому основанию и слабой кислоте, могут служить $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, CH_3COONH_4 , $Zn(NO_2)_2$. Реакция среды раствора может быть нейтральной, кислой или щелочной. Практически сравнительную силу слабых электролитов определяют по отношению констант диссоциации (K_d) этих электролитов.

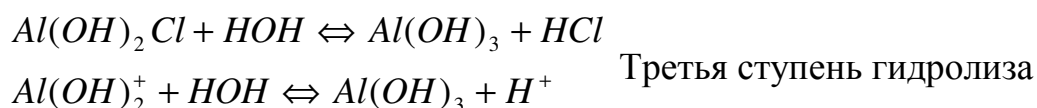
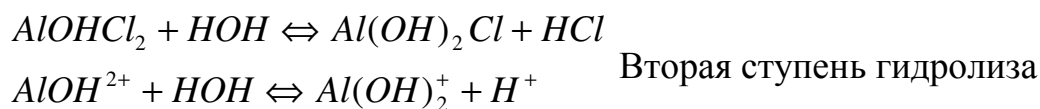
Например, раствор ацетата аммония CH_3COONH_4 ($C_M = 0,1$ моль/л) имеет реакцию, близкую к нейтральной, хотя степень гидролиза в этом случае примерно в 50 раз выше, чем в растворах хлорида аммония NH_4Cl

или ацетата натрия CH_3COONa с той же концентрацией, т. е. в растворах солей, соответствующих только слабому основанию либо только слабой кислоте:



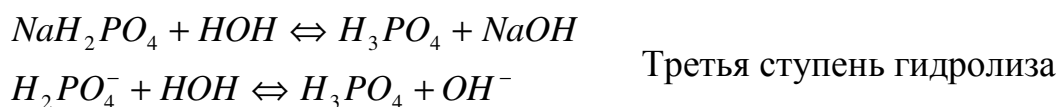
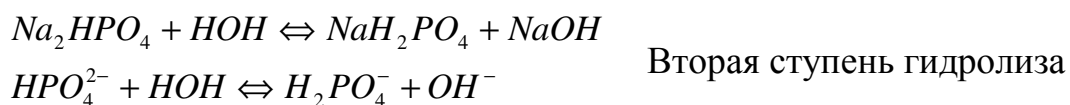
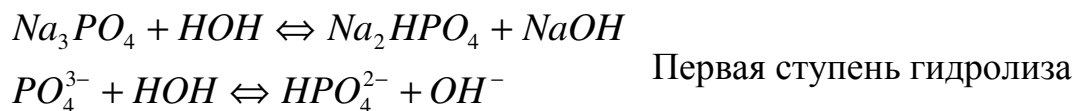
Это связано с тем, что константы диссоциации слабых электролитов, образующихся в результате гидролиза этой соли, имеют одинаковые значения $K_0(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $K_0(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Если же основание представляет собой более слабый электролит, чем кислота, то раствор имеет слабокислую реакцию (как раствор ацетата алюминия $(CH_3COO)_3Al$), и, наоборот, если кислота представляет собой более слабый электролит, чем основание, то раствор имеет слабощелочную реакцию, как раствор цианида аммония NH_4CN .

Рассматривая гидролиз солей в общем виде, мы для простоты рассуждений принимали катион и анион однозарядными. Если же они многозарядные, то гидролиз соответствующих солей протекает ступенчато, а промежуточными продуктами являются основные и кислые соли. При гидролизе солей, образованных слабыми основаниями многовалентных металлов промежуточными продуктами гидролиза будут основные соли этих металлов.



В случае гидролиза солей, образованных многоосновными кислотами, промежуточными продуктами гидролиза являются кислые

соли.



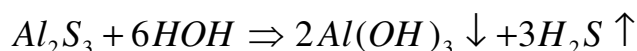
При комнатной температуре в большинстве случаев практически реализуется (доходя до состояния равновесия) только первая ступень гидролиза, так как в результате её в растворе создается значительная концентрация продуктов гидролиза – ионов H^+ или OH^- , подавляющих следующие стадии гидролиза, смещая их равновесие, согласно принципу Ле Шателье, практически нацело влево. Вторая, а тем более третья ступень реализуется лишь в ничтожной степени. Поэтому, чтобы установить, имеет ли место гидролиз той или иной соли, а также определить, какую реакцию (кислую, нейтральную или щелочную) будет иметь её раствор, достаточно рассмотреть лишь первую ступень гидролиза.

Например, как показывает опыт, при растворении в воде сульфата меди получается прозрачный раствор без признаков выпадения осадка гидроксида меди. Это значит, что гидролиз фактически идет только до основной соли, т. е. до гидроксокатиона $CuOH^+$, и то лишь в небольшой степени – иначе основная соль, растворимость которой невелика, при значительном её содержании в растворе стала бы выпадать в осадок. Лишь при сильном разбавлении и нагревании растворов солей с двухвалентными катионами, подвергающимися гидролизу, наблюдается образование осадков основных солей.

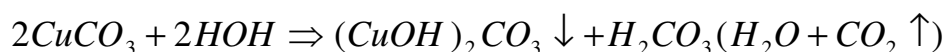
Другой пример: при гидролизе карбонатов щелочных металлов содержание молекул H_2CO_3 (CO_2) в растворе ничтожно. Поэтому при

растворении карбоната натрия в воде выделения CO_2 из раствора не наблюдается.

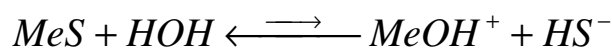
Лишь в одном случае при введении соли в воду протекает фактически полный ее гидролиз: это наблюдается, если соль соответствует очень слабому основанию (в случае многозарядных ионов металлов) и одновременно очень слабой кислоте. Так, при внесении в воду практически полностью гидролизуется сульфид алюминия:



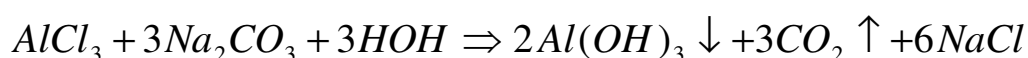
Вообще, практически нацело гидролизуются карбонаты и сульфиды трехвалентных металлов (например, железа (III) и алюминия). Именно поэтому в таблице растворимости для соответствующих солей сделан прочерк – в водной среде они существовать не могут. Карбонаты двухвалентных металлов, соответствующих очень слабым основаниям, часто полностью гидролизуются до основных солей, например:



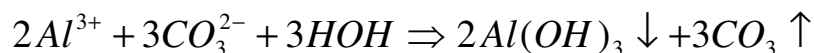
Сульфиды же двухвалентных металлов обычно не подвергаются гидролизу; из-за очень малой растворимости этих сульфидов равновесие сильно смещено влево:



Следствием полного гидролиза тех солей трехвалентных металлов, о которых говорилось выше, является тот факт, что, например, при сливании растворов какой-либо соли алюминия и карбоната щелочного металла наблюдается выпадение осадка и выделение пузырьков газа. В этом случае обе соли как бы взаимно усиливают гидролиз друг друга и вместо карбоната алюминия образуются продукты его гидролиза $Al(OH)_3$ и CO_2 :



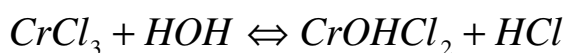
В ионной форме:



Так как гидролиз – обратимый равновесный процесс, равновесие этого процесса можно смещать в ту или иную сторону, т. е. усиливать или подавлять гидролиз. Согласно принципу Ле Шателье степень гидролиза уменьшается при добавлении одного из продуктов гидролиза. Поэтому, чтобы подавить гидролиз солей металлов, соответствующих слабым основаниям, в раствор соли добавляют немного кислоты. Очевидно, чтобы подавить гидролиз соли слабой кислоты, в раствор следует добавить щелочь.

В формулу, выражающую зависимость степени гидролиза соли, образованной одним сильным и одним слабым электролитом, от концентрации ($h = \sqrt{K_h / C_M}$), последняя входит в степени $-1/2$. Это означает, что при понижении концентрации соли, т. е. **при разбавлении раствора, степень гидролиза увеличивается**. Так, при разбавлении раствора в 10 раз степень гидролиза возрастает примерно в 3 раза.

Поскольку диссоциация воды – гораздо более эндотермический процесс, чем диссоциация других электролитов, K_D воды (и, следовательно, K_w) возрастает с температурой гораздо сильнее, чем K_D других слабых электролитов. Так, при повышении температуры от 0 до 100 °С K_w увеличивается в 570 раз. Вследствие этого **при повышении температуры степень гидролиза увеличивается**. Так, для первой ступени гидролиза трихлорида хрома



при повышении температуры от 0 до 100 °С степень гидролиза увеличивается примерно в 9 раз.

Итак, степень гидролиза соли в общем случае тем выше, чем более слабыми электролитами являются кислота и основание, образующие

данную соль, и чем выше температура раствора. Степень гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием или сильным основанием и слабой кислотой, будет тем выше, чем ниже ее концентрация в растворе.

9. Произведение растворимости. Образование и растворение осадков

Представим, что малорастворимый электролит A_xB_y находится в равновесии со своим насыщенным раствором, в котором он полностью ионизован. Это равновесие можно выразить уравнением:



Поскольку A_xB_y – твёрдое вещество, константа равновесия для процесса растворения может быть записана в виде произведения концентраций (более точно – активностей) катиона и аниона в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам x и y . Это выражение называется *произведением растворимости (ПР)*.

$$ПР = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y,$$

где $[A^{y+}]$ и $[B^{x-}]$ – равновесные концентрации ионов, соответствующие насыщенному раствору вещества A_xB_y .

Как константа равновесия *ПР* зависит от природы электролита и температуры, но не зависит от концентрации ионов. Изменение *ПР* в зависимости от температуры может быть довольно сильным. Так, для $AgCl$ в интервале температур от 5 до 100 °С значение *ПР* изменяется примерно в 100 раз. Величины *ПР*, приводимые в справочниках, обычно относятся к стандартной температуре 298К (25 °С). Значения *ПР* для некоторых соединений представлены в табл. (Приложение)

Если для какого-либо раствора произведение концентраций $c(A^{y+})$ и $c(B^{x-})$ в соответствующих степенях окажется меньше *ПР* для данной температуры

$$(c(A^{y+}))^x \cdot (c(B^{x-}))^y < [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y = ПР,$$

то такой раствор – ненасыщенный. Если же, например, после сливания двух растворов, один из которых содержит ионы A^{y+} , а другой – B^{x-}

$$(c(A^{y+}))^x \cdot (c(B^{x-}))^y > [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y = PP,$$

полученный раствор окажется пересыщенным, и из него будет выпадать осадок $A^x B^y$ до тех пор, пока концентрации ионов A^{y+} и B^{x-} не станут такими, что будет соблюдаться равенство

$$(c(A^{y+}))^x \cdot (c(B^{x-}))^y = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y = PP$$

Произведение растворимости полнее характеризует растворимость вещества, чем, например, количество этого вещества, растворимое в определенном количестве раствора или растворителя. Последняя характеристика относится только к раствору в чистой воде, в то время как PP позволяет учесть также влияние на растворимость данного вещества других веществ, содержащих общий с ним ион.

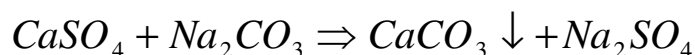
Поясним это на примере. Для сульфата кальция $PP = 6 \cdot 10^{-5}$. Пусть в каком-то растворе концентрация ионов Ca^{2+} составляет $0,1$ моль/л. Используя величину PP , нетрудно подсчитать максимальную концентрацию ионов SO_4^{2-} в таком растворе.

Возьмем другую концентрацию ионов Ca^{2+} , например 10^{-3} моль/л. В этом случае максимальная концентрация ионов SO_4^{2-} при указанной выше концентрации ионов Ca^{2+} составит $6 \cdot 10^{-5} / 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, т. е. в 100 раз больше, чем в предыдущем случае. Следовательно, чем выше концентрация ионов Ca^{2+} , тем ниже концентрация ионов SO_4^{2-} в насыщенном растворе; и, наоборот, чем выше концентрация SO_4^{2-} , тем ниже концентрация Ca^{2+} .

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита концентрация одного из образуемых им ионов взаимосвязана

с концентрацией другого. Этим пользуются, когда требуется, возможно, полнее перевести какой-либо ион в осадок (например, при анализе). В таком случае даже сравнительно небольшой избыток иона-осадителя (например, SO_4^{2-}) резко увеличивает полноту осаждения осаждаемого иона (например, Ca^{2+}).

Рассмотрим реакцию обмена, в которой и среди исходных веществ, и среди продуктов имеются малорастворимые вещества. Например:



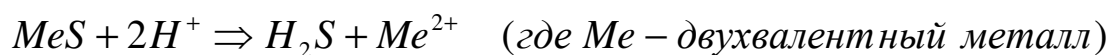
И сульфат, и карбонат кальция – малорастворимые вещества, однако соответствующие значения PP сильно различаются: $PP(CaCO_3) = 5 \cdot 10^{-9}$; $PP(CaSO_4) = 6 \cdot 10^{-5}$. В насыщенном водном растворе $CaSO_4$ концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равны. Следовательно, $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{PP} = 8 \cdot 10^{-3}$. Аналогичным образом можно вычислить концентрацию иона Ca^{2+} в насыщенном водном растворе $CaCO_3$: $[Ca^{2+}] = \sqrt{PP} = 7 \cdot 10^{-5}$. Если к насыщенному раствору $CaSO_4$ прибавить даже небольшое количество Na_2CO_3 , то равновесная концентрация ионов Ca^{2+} понизится, что приведет к образованию осадка.

Так как в насыщенном растворе $CaSO_4$ концентрация ионов Ca^{2+} больше, чем в насыщенном растворе $CaCO_3$, то ионы Ca^{2+} , образующиеся за счет растворения $CaSO_4$, будут образовывать с ионами CO_3^{2-} осадок $CaCO_3$. В результате концентрация ионов Ca^{2+} упадет ниже величины, соответствующей насыщенному раствору сульфата кальция. Поэтому растворится новая порция $CaSO_4$, а $CaCO_3$ опять выпадет в осадок. Это будет происходить до тех пор, пока весь сульфат кальция не превратится в карбонат кальция. Таким образом, приведенная выше реакция осуществима за счет того, что карбонат кальция менее растворим, чем сульфат, т. е. карбонат более полно выводит ионы Ca^{2+} из раствора, чем сульфат.

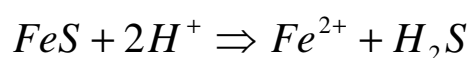
Подобно образованию малорастворимых соединений, образование

малодиссоциированных соединений связывает ионы и потому смещает равновесия в растворах. Равновесия реакций между сильными кислотами и сильными основаниями практически полностью смещены в сторону нейтрализации именно потому, что при этом образуется такой слабый электролит, как вода. Образование малодиссоциированных соединений может приводить и к растворению осадков. Это происходит в том случае, когда в малодиссоциированном соединении ионы связаны прочнее, чем в малорастворимом соединении, образующем осадок. В результате то небольшое количество ионов, которое находится в растворе в равновесии с осадком, связывается с образованием малодиссоциированного соединения; это приводит к переходу в раствор из осадка новых порций ионов, которые, в свою очередь, тоже связываются в малодиссоциированное соединение. В конце концов, осадок растворяется. Следовательно, при растворении малорастворимого вещества с образованием малодиссоциированного соединения играет роль как PP первого, так и константа диссоциации второго.

Например, сульфиды ряда металлов, в частности железа (II), цинка, марганца (II), растворяются в кислотах благодаря тому, что при этом образуется сероводород – в водном растворе представляющий собой очень слабую кислоту и способный, кроме того, выделяться из раствора в виде газа:

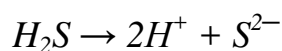


В этом случае образование H_2S полнее связывает ионы S^{2-} , чем образование соответствующего сульфида. Например, сульфид железа FeS ($PP = 4 \cdot 10^{-19}$) растворим в кислотах с образованием сероводорода, что используется в лабораторном способе получения H_2S :



Действительно, равновесная концентрация ионов S^{2-} в насыщенном растворе FeS составит $[S^{2-}] = \sqrt{PP} = \sqrt{4 \cdot 10^{-19}} \approx 6 \cdot 10^{-10}$. С другой

стороны, учитывая растворимость H_2S при $25\text{ }^\circ\text{C}$ ($2,28\text{ л } H_2S$ при н. у. на $1\text{ л } H_2O$, т. е. $9,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, можно рассчитать концентрацию ионов S^{2-} в слабокислом (например, $pH = 4$) растворе H_2S . Для диссоциации H_2S



значения K_1 и K_2 равны соответственно $6 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-14} , следовательно

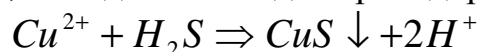
$$\frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} = K_1 \cdot K_2;$$

откуда

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{6 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14} \cdot 9,3 \cdot 10^{-2}}{(10^{-4})^2} = 5,6 \cdot 10^{-15}$$

(поскольку степень диссоциации H_2S очень мала, равновесную концентрацию H_2S можно принять равной общей концентрации H_2S , введенной в раствор). Как мы видим, равновесная концентрация $[S^{2-}]$ за счет диссоциации H_2S оказывается на 5 порядков ниже, чем за счет растворения FeS .

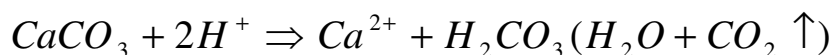
Однако сульфиды других металлов, например меди (II), серебра, свинца, ртути, нерастворимы в разбавленных кислотах. В этом случае значения $ПП$ сульфидов настолько малы, что ионы S^{2-} сильнее связаны в сульфиде металла, чем в H_2S . Поэтому, например, сульфид меди ($ПП = 4 \cdot 10^{-38}$) можно получить, осаждавая ион меди сероводородом в кислой среде:



Действительно, в последнем случае равновесная концентрация ионов S^{2-} , создаваемая за счет растворения CuS , составит $[S^{2-}] = \sqrt{ПП} = \sqrt{4 \cdot 10^{-38}} = 2 \cdot 10^{-19}$, что на 4 порядка ниже создаваемой за счет диссоциации H_2S .

Угольная кислота – очень слабый электролит и к тому же легко разлагается на углекислый газ и воду. Поэтому карбонаты, малорастворимые в воде, например карбонат кальция, растворяются в

кислотах:



При этом карбонат-ионы связываются ионами водорода более прочно, чем ионами кальция (и тем самым выводятся из раствора в большей мере), поскольку образуется очень слабая угольная кислота, которая, вдобавок, тут же разлагается на воду и ангидрид, выделяющийся в виде газа, что ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

Таким образом, когда и среди продуктов ионной реакции, и среди исходных веществ имеются малорастворимые или малодиссоциированные соединения, ее направление является результатом конкуренции за более полное связывание ионов.

Осадки могут также растворяться за счет образования хорошо растворимых и прочных комплексных соединений, в которых один из ионов, входящих в состав малорастворимого соединения, образующего осадок, связан прочнее.

Протеканию реакций обмена в прямом направлении способствует образование слабых электролитов, а также связывание ионов, на которые диссоциируют исходные вещества, в прочные комплексные соединения. Следует отметить, что присутствие в растворе посторонних ионов в высокой концентрации ("ионная сила") может существенно повлиять на значения коэффициентов активности для ионов, образуемых данным электролитом. Увеличение ионной силы раствора приводит к возрастанию растворимости малорастворимых веществ, поскольку коэффициенты активности оказываются значительно меньше единицы и, следовательно, при постоянстве *ПР* равновесные концентрации ионов должны стать значительно большими. Так, при увеличении ионной силы от 0 («бесконечно разбавленный раствор») до 0,25 *ПР* сульфата бария, выраженное через концентрации, увеличивается в 20 раз.

Отсюда следует практический вывод, касающийся осаждения того

или иного вещества: если добавка небольших количеств электролитов, образующих с данным электролитом одинаковые ионы, понижает его растворимость, то добавка значительного количества электролита, особенно если он не образует с данным электролитом общих ионов, может привести к повышению его растворимости. Поэтому, стараясь возможно полнее осадить из раствора какой-либо ион, прибавляют лишь небольшой избыток реактива-осадителя: большой избыток может привести к частичному растворению осадка.

10. Лабораторная работа

Реакции в растворах электролитов

Перед выполнением лабораторной работы внимательно ознакомьтесь с правилами техники безопасности при работе в лаборатории (стр. 50 Пособия)

Опыт 1. *Определение реакции среды и рН в растворах уксусной кислоты, гидроксида аммония и воды.*

Налейте в три пробирки 2-3 мл дистиллированной воды. В первую пробирку добавьте 2-3 капли метилоранжа, во вторую – 2-3 капли фенолфталеина и взболтайте содержимое пробирок. В третьей пробирке измерьте величину рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Повторите те же операции с растворами уксусной кислоты и гидроксида аммония. Отметьте окраску индикаторов и рН в различных средах. Результаты опыта представьте в таблице.

Электролит	Реакция среды (кислая, щелочная или нейтральная)	Окраска индикатора		рН
		метилоранж	фенолфталеин	
H ₂ O				
CH ₃ COOH				
NH ₄ OH				

Составьте уравнения диссоциации каждого из трех электролитов.

Опыт 2. *Получение амфотерных электролитов и исследование их*

свойств.

В две пробирки налейте по 2 мл раствора сульфата алюминия и добавьте в каждую по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до образования осадка. Для исследования свойств полученного гидроксида добавьте в первую пробирку избыток 2н. раствора соляной кислоты, во вторую – избыток 2н. раствора гидроксида натрия до полного растворения осадков.

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций получения гидроксида алюминия и его растворения. Составьте уравнения диссоциации гидроксида алюминия в кислой и щелочной средах.

Опыт 3. Реакции ионного обмена.

3.1. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора хлорида бария и добавьте такое же количество раствора сульфата натрия. Отметьте цвет образовавшегося осадка.

3.2. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора карбоната натрия и добавьте такое же количество 2 н. раствора соляной кислоты. Отметьте выделение пузырьков газа. Какой это газ?

3.3. Налейте в пробирку 2-3 мл раствора ацетата натрия и добавьте 1-2 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Образующаяся при реакции уксусная кислота обнаруживается по запаху.

Запишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Сделайте вывод об условии протекания реакций ионного обмена до конца.

Опыт 4. Реакция среды в растворах различных солей.

В четыре пробирки налейте по 2-3 мл: в первую – дистиллированной воды (контрольная пробирка для сравнения), во вторую – раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 , в третью – раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, в четвертую – раствора KNO_3 . В каждой пробирке измерьте величину рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Добавьте в пробирки по несколько капель метилоранжа. Составьте молекулярные и ионные уравнения

гидролиза соответствующих солей, имея в виду, что в первых двух случаях гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по первой ступени. Укажите для каждой соли реакцию среды, величину рН и окраску индикатора.

Опыт 5. *Влияние температуры на степень гидролиза.*

К 2-4 мл раствора ацетата натрия NaCH_3COO прибавьте 1-2 капли фенолфталеина и нагрейте до кипения. Обратите внимание на появление розовой окраски, исчезающей при охлаждении раствора. Напишите молекулярное и ионное уравнение гидролиза ацетата натрия. По изменению окраски фенолфталеина сделайте вывод о том, как меняется концентрация ионов OH^- при нагревании и в каком направлении смещается равновесие реакции гидролиза. Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза.

Опыт 6. *Влияние разбавления на степень гидролиза. Обратимость гидролиза.*

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора нитрата висмута (III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и разбавьте в 2-3 раза водой. Наблюдайте образование осадка основной соли – нитрата дигидроксовисмута $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. К полученному осадку добавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Наблюдайте растворение осадка. Написать уравнение реакции. Составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза нитрата висмута (III) с образованием основной соли и его взаимодействии с азотной кислотой.

Сделайте вывод о влиянии разбавления на степень гидролиза и об обратимости гидролиза.

Опыт 7. *Необратимый гидролиз.*

К 1-2 мл раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавить такой же объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Наблюдать выделение углекислого газа CO_2 и образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Составьте молекулярные и ионные уравнения взаимодействия сульфата алюминия

и карбоната натрия, полного гидролиза образовавшегося карбоната алюминия и суммарное уравнение. Сделайте вывод об условиях протекания реакции необратимого гидролиза солей.

11. Правила техники безопасности при работе в лаборатории

К работе в лаборатории допускаются студенты, получившие инструктаж по технике безопасности и усвоившие следующие правила:

- Работать следует в халате, аккуратно, тщательно, без излишней торопливости.
- Рабочее место следует держать в чистоте и не загромождать лишними предметами: портфелями, сумками, книгами и прочим.
- При подготовке к работе необходимо изучить соответствующий теоретический материал.
- Опыты можно начинать только после внимательного ознакомления с методикой, выяснения всех непонятных вопросов у преподавателя.
- Запрещается проводить незапланированные опыты.
- Все опыты с агрессивными и неприятно пахнущими веществами производятся в вытяжном шкафу.
- Реактивы, пролитые или рассыпанные на стол или на пол, должны быть тотчас же убраны.
- При нагревании жидкостей пробирку необходимо держать отверстием от себя и окружающих.
- При попадании какого-либо реактива в глаза следует их промыть большим количеством воды и немедленно обратиться к врачу.
- При порезах стеклом рану необходимо продезинфицировать спиртом, раствором перманганата калия или перекисью водорода, а затем края обработать спиртовым раствором йода и перевязать.
- При попадании в дыхательные пути отравляющих газов (сероводорода, хлора, оксидов азота и углерода) пострадавшего

следует вывести на свежий воздух, а в более тяжелых случаях направить к врачу.

- По окончании работы рабочее место следует привести в порядок и сдать лаборанту.

12. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определите степень электролитической диссоциации уксусной кислоты в 1М растворе.

Решение. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25 °С равна $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 2 в Приложении). Уксусная кислота – слабый электролит ($\alpha \ll 1$), поэтому можно воспользоваться упрощенным выражением закона разбавления Оствльда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1}} = 4 \cdot 10^{-3} = 0,004.$$

Пример 2. Определите степень электролитической диссоциации сульфата калия K_2SO_4 в водном растворе, если экспериментально определенное значение изотонического коэффициента равно 2,46.

Решение. При диссоциации молекула сульфата калия распадается на 3 иона: $K_2SO_4 \Leftrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$ ($k=3$). Следовательно, степень диссоциации α равна

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1} = \frac{2,46-1}{3-1} = 0,73 = 73\%$$

Пример 3. Определите водородный показатель 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN.

Решение. Константа диссоциации синильной кислоты при 25 °С равна $K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$ (см. табл. 2 в Приложении). Для синильной кислоты $C_M = C_H$. Находим степень диссоциации слабого электролита ($\alpha \ll 1$) по закону разбавления Оствльда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{м}}}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 8,9 \cdot 10^{-5}.$$

При диссоциации HCN отщепляется один ион водорода: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$, следовательно, молярная концентрация ионов водорода будет равна:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{м}} \cdot \alpha = 0,1 \cdot 8,9 \cdot 10^{-5} = 0,89 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тогда $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,89 \cdot 10^{-5} = 5,05$.

Пример 4. Определите концентрацию ионов OH^- в 0,01 М растворе гидроксида аммония NH_4OH . Рассчитайте pH этого раствора при 298К.

Решение. Гидроксид аммония – слабый электролит ($\alpha \ll 1$), диссоциирующий по схеме: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Константа диссоциации NH_4OH при 25 °С равна $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 2 в Приложении). В соответствии с законом разбавления Оствальда степень диссоциации α равна

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{м}}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Молярная концентрация ионов OH^- будет равна:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{м}} \cdot \alpha = 0,01 \cdot 4,24 \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель равен: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Гидроксильный показатель $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 4,24 \cdot 10^{-4} = 3,37$.

Соответственно, $\text{pH} = 14 - 3,37 = 10,63$.

Пример 5. Рассчитайте $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, если pH раствора составляет 4,3.

Решение. По условию задачи $-\lg[\text{H}^+] = 4,3$. Следовательно, $\lg[\text{H}^+] = -4,3$, а $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Пример 6. Температура кипения 3,2 % (по массе) раствора хлорида бария $BaCl_2$ равна $100,208^\circ C$. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации хлорида бария в растворе.

Решение. 1000 г (1 кг) раствора с массовой долей $BaCl_2$ 3,2 % содержат 32 г соли и 968 г воды. Рассчитаем повышение температуры кипения данного раствора без учета диссоциации хлорида бария по закону Рауля:

$\Delta t_{кип} = E C_m$, где E – эбуллиоскопическая постоянная воды ($E(H_2O)=0,52^\circ$); C_m – моляльная концентрация раствора, моль/кг.

$$C_m = \frac{m(BaCl_2)}{M(BaCl_2) \cdot m(H_2O)} = \frac{32}{208 \cdot 0,968} = 0,159 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Тогда $\Delta t_{кип} = 0,52 \cdot 0,159 = 0,083^\circ$.

По условию задачи установленное экспериментально повышение температуры кипения равно: $\Delta t'_{кип} = 100,208 - t_{кип}(H_2O) = 100,208 - 100 = 0,208^\circ$. Изотонический коэффициент i равен

$$i = \frac{\Delta t'_{кип}}{\Delta t_{кип}} = \frac{0,208}{0,083} = 2,51;$$

Диссоциация соли протекает по уравнению: $BaCl_2 \Leftrightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$ ($k=3$).

Следовательно, степень диссоциации $\alpha = \frac{i-1}{k-1} = \frac{2,51-1}{3-1} = 0,755 = 75,5\%$

Пример 7. Вычислить при $100^\circ C$ давление насыщенного пара воды над раствором, содержащим 7,1 г сульфата натрия Na_2SO_4 в 90 г воды. Кажущаяся степень диссоциации Na_2SO_4 равна 0,69.

Решение. Находим изотонический коэффициент i :

$$i = 1 + \alpha \cdot (k - 1) = 1 + 0,69 \cdot (3 - 1) = 2,38.$$

Понижение давления пара над раствором ΔP вычисляем по закону Рауля:

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{i v_1}{i v_1 + v_2}, \text{ где } P_0 - \text{давление насыщенного пара над водой}$$

при $100^\circ C$ ($P_0 = 101,33$ кПа); v_1 и v_2 – количества сульфата натрия и воды,

МОЛЬ.

$$v_1 = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{7,1}{142} = 0,05 \text{ моль}$$

$$v_2 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}$$

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{i v_1}{i v_1 + v_2} = 101,33 \cdot \frac{2,38 \cdot 0,05}{2,38 \cdot 0,05 + 5} = 2,36 \text{ кПа.}$$

Находим давление насыщенного пара над раствором:

$$P = P_0 - \Delta P = 101,33 - 2,36 = 98,97 \text{ кПа.}$$

Пример 8. Определите концентрацию ионов водорода и степень диссоциации в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты HClO .

Решение. Константа диссоциации HClO при 25 °С равна $K_d = 5,0 \cdot 10^{-8}$ (см. табл. 2 в Приложении). Находим исходную концентрацию ионов H^+ в растворе:

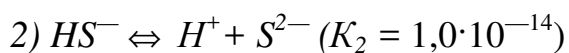
$$[\text{H}^+] = \sqrt{C_M K_d} = \sqrt{0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-8}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Степень диссоциации α находим по соотношению

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_M} = \frac{7 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Пример 9. Рассчитайте концентрации ионов H^+ , HS^- , S^{2-} в 0,13 М растворе при 298К.

Решение. Диссоциация кислоты протекает ступенчато:



Т. к. $K_1 \gg K_2$, то диссоциацией по второй ступени можно пренебречь и считать, что $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] = \sqrt{C_M K_d} = \sqrt{0,13 \cdot 6 \cdot 10^{-8}} = 0,88 \cdot 10^{-4}$.

Для приближенного расчета $[\text{S}^{2-}]$ исходим из выражения константы диссоциации по второй ступени:

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Т. к. $[H^+] \approx [HS^-]$, следовательно, $[S^{2-}] \approx K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Пример 10. Определите рН 1% (по массе) раствора муравьиной кислоты, считая, что плотность раствора равна $\rho = 1$ г/мл.

Решение. Муравьиная кислота является слабым электролитом и диссоциирует по схеме: $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ ($K_\delta = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Следовательно, молярная концентрация ионов H^+ будет равна:

$$[H^+] = \sqrt{C_M K_\delta}$$

Молярную концентрацию 1% (по массе) раствора муравьиной кислоты найдем, выразив из формулы массовой доли массу растворенного вещества и подставив её в формулу молярной концентрации:

$$C_M = \frac{\omega \cdot V \cdot \rho \cdot 10^3}{M(HCOOH) \cdot V} = \frac{1 \cdot 10^3 \cdot 1}{46} = 0,22 \text{ моль / л.}$$

$$[H^+] = \sqrt{C_M K_\delta} = [\sqrt{0,22 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}}] = 0,63 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л.}$$

Находим $pH = -\lg[H^+] = -\lg(0,63 \cdot 10^{-2}) = 1,83$.

Пример 11. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе $CuSO_4$ с молярной концентрацией 0,005 моль/кг.

Решение. Ионная сила раствора для электролита типа $A^{2+}X^{2-}$ находится по формуле: $I = \frac{1}{2} (C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2) = 4C = 4 \cdot 0,005 = 0,02$. По таблице (см. табл.1) находим, что для ионов с $Z = 2$ при ионной силе раствора $I = 0,02$ средний коэффициент активности $f = 0,57$.

Следовательно, активности ионов составляют:

$$a(Cu^{2+}) = a(SO_4^{2-}) = f \cdot C_m = 0,57 \cdot 0,005 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пример 12. Вычислить ионную силу раствора и активность ионов в растворе $CaCl_2$ с концентрацией 0,08 моль/кг, содержащем кроме того 0,06 моль/кг HCl .

Решение. Ионная сила раствора находится по формуле: $I = 3C(\text{CaCl}_2) + C(\text{HCl}) = 3 \cdot 0,08 + 1 \cdot 0,06 = 0,3$.

Находим коэффициенты активности ионов:

$$\lg f(\text{Ca}^{2+}) = -0,5z^2\sqrt{I} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,3} = 0,08; ;$$

$$\lg f(\text{H}^+) \approx \lg f(\text{Cl}^-) = -0,5z^2\sqrt{I} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,3} = 0,53.$$

Следовательно, активности ионов составляют:

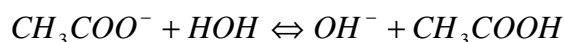
$$a(\text{Ca}^{2+}) = f \cdot C_m = 0,08 \cdot 0,08 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$a(\text{H}^+) = f \cdot C_m = 0,06 \cdot 0,53 = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$a(\text{Cl}^-) = f \cdot C_m = (0,08 \cdot 2 + 0,06) \cdot 0,53 = 1,17 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

Пример 13. Вычислить степень гидролиза ацетата лития в 0,1 н растворе и pH раствора.

Решение. Запишем уравнение реакции гидролиза:



Для вычисления степени гидролиза найдем, прежде всего, константу гидролиза. Для этого воспользуемся значением константы диссоциации уксусной кислоты из таблицы 2 (приложение):

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{HB}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

Теперь найдем степень гидролиза: $h = \sqrt{K_h / c} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} / 0,1} = 7,5 \cdot 10^{-5}$

Поскольку уксусная кислота одноосновная, эквивалентная масса будет равна молярной массе, а, следовательно, молярность равна нормальности. В результате гидролиза каждого ацетат-иона образуется один гидроксид-ион, таким образом

$$[\text{OH}] = h \cdot C_m = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,

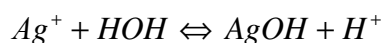
$$p\text{OH} = -\lg[\text{OH}] = -\lg 7,5 \cdot 10^{-6} = 5,12.$$

Отсюда

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,12 = 8,88.$$

Пример 14. Рассчитайте pH и степень гидролиза 0,1 М раствора нитрата серебра

Решение. Запишем уравнение гидролиза:



Рассчитаем константу гидролиза: $K_h = \frac{K_w}{K_{AON}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12}$.

Теперь найдем степень гидролиза:

$h = \sqrt{K_h / c} = \sqrt{2 \cdot 10^{-12} / 0,1} = 4,5 \cdot 10^{-6}$, если исходная концентрация катионов серебра C_M моль/л, а гидролизу подверглась доля h этих ионов, то при этом образовалось $h \cdot C_M$ моль/л ионов водорода. Таким образом,

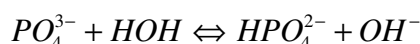
$$[H^+] = h \cdot C_M = 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Следовательно,

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 4,5 \cdot 10^{-7} = 6,3.$$

Пример 15. Определить pH 0,2 М раствора ортофосфата натрия.

Решение. Будем считать, что гидролиз протекает практически только по первой ступени:



Константа гидролиза по этой ступени определяется третьей константой диссоциации ортофосфорной кислоты: $K_h = \frac{K_w}{K_{HВ}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}$

Следовательно, степень гидролиза рассчитываем

$$h = \sqrt{K_h / c} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-3} / 0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}.$$

Определяем концентрацию образовавшихся гидроксид ионов

$$[OH^-] = h \cdot C_M = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}.$$

Находим

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 2,8 \cdot 10^{-3} = 2,55$$

Окончательно получаем:

$$pH = 14 - 2,55 = 11,45.$$

Пример 16. Растворимость $CaCO_3$ при $35^\circ C$ равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Вычислить произведение растворимости.

Решение. Запишем уравнение диссоциации соли: $CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

При растворении каждого моля $CaCO_3$ в раствор переходит по 1 молю ионов кальция и карбонат ионов. Следовательно, $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Отсюда $PP (CaCO_3) = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = (6,9 \cdot 10^{-5})^2 = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Пример 17. Вычислить произведение растворимости $PbBr_2$ при $25^\circ C$, если растворимость соли при этой температуре равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Решение. Диссоциация соли протекает: $PbBr_2 \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2Br^-$

При растворении каждого моля $PbBr_2$ в раствор переходит 1 моль ионов свинца Pb^{2+} и вдвое больше ионов Br^- .

Следовательно, в насыщенном растворе $PbBr_2$

$$[Pb^{2+}] = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л, } [Br^-] = 2 \cdot 1,32 \cdot 10^{-2} = 2,64 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Отсюда $PP (PbBr_2) = [Pb^{2+}] \cdot [Br^-]^2 = 1,32 \cdot 10^{-2} \cdot (2,64 \cdot 10^{-2})^2 = 9,2 \cdot 10^{-6}$.

Пример 18. Произведение растворимости гидроксида магния при температуре $18^\circ C$ равно $1,96 \cdot 10^{-11}$. Вычислить растворимость $Mg(OH)_2$ (в моль/л и в г/л) при указанной температуре.

Решение. $Mg(OH)_2 \Leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$

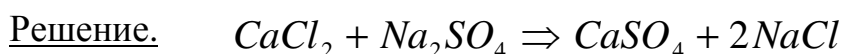
Обозначим искомую растворимость через s (моль/л). Тогда в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$ содержится s моль/л ионов магния Mg^{2+} и $2s$ моль/л ионов OH^- . Отсюда $PP (Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$

Тогда растворимость равна

$$s = \sqrt[3]{\frac{ПП}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,96 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Поскольку молярная масса $Mg(OH)_2$ равна 58,31 г/моль, то растворимость гидроксида магния, выраженная в г/л, составит $1,7 \cdot 10^{-4} \cdot 58,31 = 0,01 \text{ г/л}$.

Пример 19. Смешаны равные объемы 0,02 н. растворов хлорида кальция и сульфата натрия. Образуется ли осадок сульфата кальция?



Найдем произведение концентраций ионов $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ и сравним его с произведением растворимости $CaSO_4$. Исходные молярные концентрации растворов $CaCl_2$ и Na_2SO_4 одинаковы и равны 0,01 моль/л. При смешении исходных растворов общий объем увеличивается вдвое, а концентрации ионов $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ уменьшаются на половину по сравнению с исходными:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Находим произведение концентраций ионов

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = (0,005)^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

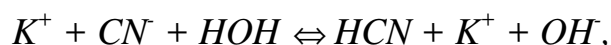
Найденное значение сравним с $ПП(CaSO_4) = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > ПП(CaSO_4)$, следовательно, раствор будет не насыщенным относительно сульфата кальция, и осадок не образуется.

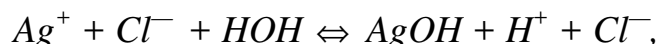
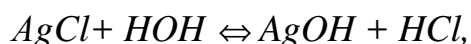
Пример 20. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: KCN , NH_4Cl , $AgNO_2$.

Решение. KCN – цианид калия, соль образована слабой одноосновной кислотой и сильным основанием однозарядного металла. В результате ее гидролиза в растворе образуются гидроксид-ионы, и он приобретает щелочную реакцию:

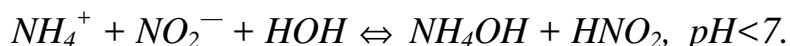
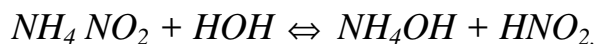




$AgCl$ – хлорид серебра, соль образована сильной одноосновной кислотой и слабым однозарядным основанием. Гидролизу подвергается катион соли; при этом в растворе возрастает концентрация ионов водорода, и он приобретает кислую среду:



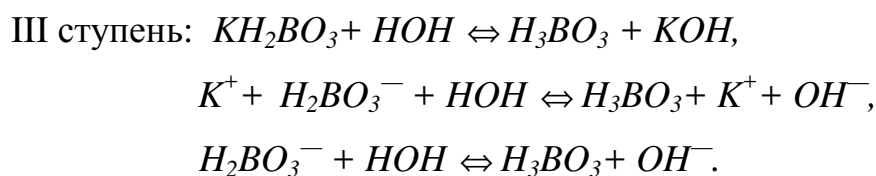
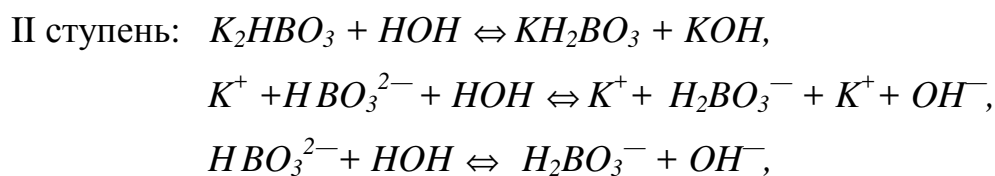
NH_4NO_2 – нитрит аммония, соль образована слабой одноосновной кислотой и слабым однозарядным основанием. Гидролизу подвергается как катион, так и анион. В этом случае реакция среды зависит от относительной силы кислоты и основания, образующих соль. Константа диссоциации гидроксида аммония равна $K_d(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а константа диссоциации азотистой кислоты $K_d(HNO_2) = 4 \cdot 10^{-4}$. На основании приведенных значений констант диссоциации ($K_d(NH_4OH) < K_d(HNO_2)$) делаем вывод, что реакция среды будет слабокислой:



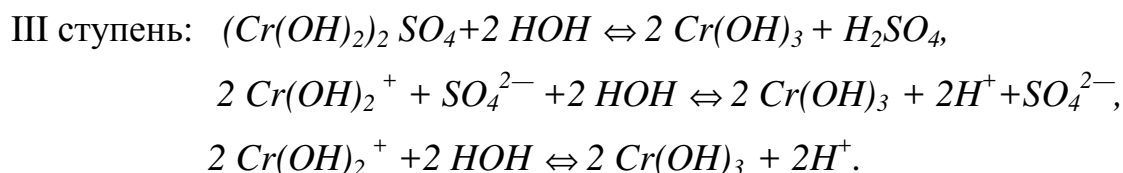
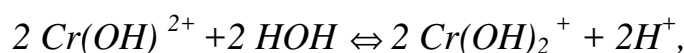
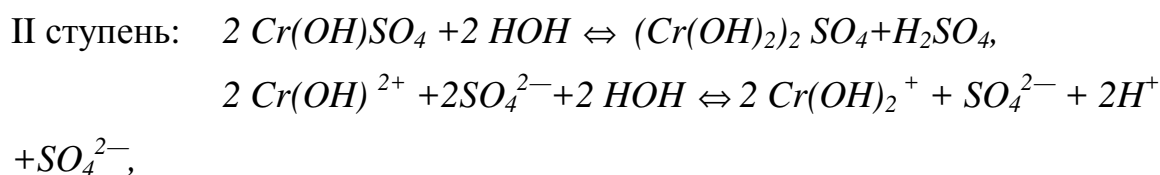
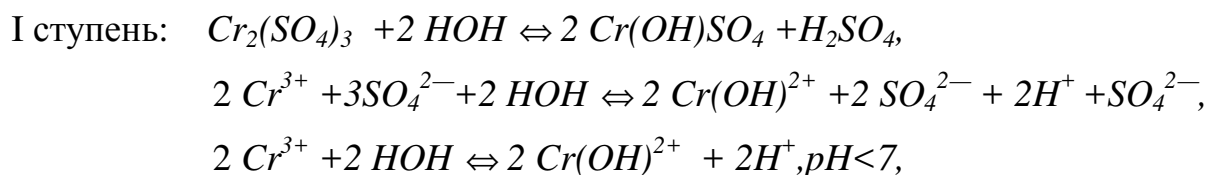
Пример 21. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: K_3BO_3 , $Cr_2(SO_4)_3$.

Решение. K_3BO_3 – ортоборат калия, соль образована слабой многоосновной кислотой и сильным однозарядным основанием. В результате ее гидролиза в растворе образуются кислая соль и основание, и раствор приобретает щелочную реакцию.



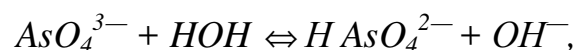


$Cr_2(SO_4)_3$ – сульфат хрома (III), соль образована сильной кислотой и слабым многозарядным основанием. Гидролизу подвергается катион соли; при этом в растворе возрастает концентрация ионов водорода, и он приобретает кислую среду. Основным продуктом является основная соль.



Пример 22. Вычислите pH и степени гидролиза по всем ступеням в 0,03 M растворе ортоарсената натрия Na_3AsO_4 .

Решение. Напишем уравнение гидролиза и выражение константы гидролиза по первой ступени:



$$K_1 = \frac{[HAsO_4^{2-}] \cdot [OH^-]}{[AsO_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_3} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-12}} = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

Из ионного уравнения гидролиза по первой ступени видно, что концентрация гидроксид ионов равна концентрации гидроарсенит ионов

$$[OH^-] = [HAsO_4^{2-}], \text{ а } [AsO_4^{3-}] = C_M - [HAsO_4^{2-}] = C_M - [OH^-].$$

Подставим данные выражения в константу гидролиза:

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C_M - [OH^-]} = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Решаем квадратное уравнение:

$$[OH^-]^2 + K_{h1} \cdot [OH^-] - K_{h1} \cdot C_M = 0,$$

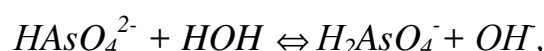
$$[OH^-] = -\frac{K_{h1}}{2} + \sqrt{\left[\frac{K_{h1}}{2}\right]^2 + C_M \cdot K_{h1}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л};$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 5,6 \cdot 10^{-3} = 2,3; \text{ pH} = 11,7.$$

Степень гидролиза можно определить:

$$h = \frac{[HAsO_4^{2-}]}{C_M} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}}{0,03} = 0,188$$

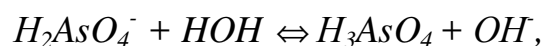
Напишем уравнение гидролиза по второй ступени:



Из уравнения видно, что концентрация продукта гидролиза по второй ступени равна второй константе гидролиза:

$$[H_2AsO_4^-] = K_{h2} = \frac{10^{-14}}{1 \cdot 10^{-7}} = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}.$$

Напишем уравнение гидролиза по третьей ступени:



Концентрация продуктов гидролиза, образованных по третьей ступени, определяется из выражения третьей константой гидролиза арсената натрия:

$$K_{h3} = \frac{[H_3AsO_4] \cdot [OH^-]}{[H_2AsO_4^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-12},$$

Из данного выражения определяем концентрацию мышьяковой кислоты:

$$[H_3AsO_4] = \frac{K_{h2} \cdot K_{h3}}{[OH^-]} = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ моль / л},$$

Из расчетов видно, что концентрация гидроксид-ионов, соответствующая первой ступени, равна:

$$[OH^-] = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

Она существенно превышает концентрацию гидроксид-ионов, образованных по второй ступени:

$$[OH^-] = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л.}$$

и еще более превышает концентрацию гидроксид-ионов, образованных по третьей ступени гидролиза:

$$[OH^-] = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ моль / л.}$$

13. Контрольные задания

Вариант 1

1. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH равна $K_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,005 М растворе.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение гидролиза следующих солей: K_3PO_4 , $PbSO_4$, $Bi(NO_3)_3$.

Вариант 2

1. Чему равна концентрация ионов водорода H^+ в водном растворе муравьиной кислоты, если $\alpha = 0,003$?

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $Cr_2(SO_4)_3$, $Zn(NO_3)_2$, K_2S .

Вариант 3

1. При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 будет равна 0,2?

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: Na_2S , $Pb(NO_3)_2$, Na_2SO_3 .

Вариант 4

1. Вычислить $[H^+]$, $[HSe^-]$, $[Se^{2-}]$ в 0,05 М растворе H_2Se .

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: Na_3PO_4 , $BaCl_2$, $FeSO_4$.

Вариант 5

1. Найти степень диссоциации хлорноватистой кислоты HOCl в 0,2 н растворе.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: SnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 .

Вариант 6

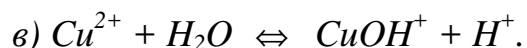
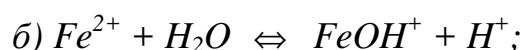
1. Вычислить $[\text{H}^+]$ в 0,02 М растворе сернистой кислоты. Диссоциацией кислоты во второй ступени пренебречь.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Li_2SO_3 , CH_3COONa .

Вариант 7

1. Степень диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по первой ступени в 0,1 н растворе равна $2,11 \cdot 10^{-3}$. Вычислить K_1 .

2. Составить молекулярные уравнения гидролиза солей на основании сокращенных ионных уравнений:



Вариант 8

1. Вычислить pH растворов, в которых концентрация ионов OH^- (в моль/л) равна:

а) $4,6 \times 10^{-4}$;

б) 5×10^{-6} .

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: CrCl_3 , CoSO_4 , Na_3AsO_4 .

Вариант 9

1. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, pH которого равен 5,2?

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $AlCl_3$, $CaSO_4$, $NaNO_2$.

Вариант 10

1. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови ($pH = 7,36$) больше, чем в спинномозговой жидкости ($pH = 7,53$)?

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $Sr(NO_3)_2$, CuI_2 , Na_2SO_3 .

Вариант 11

1. Чему равна концентрация ионов водорода $[H^+]$ в водном растворе циановодородной кислоты, если $\alpha = 0,004$?

2. Записать уравнения реакций гидролиза и указать реакцию среды: $HCOONH_4$; $Ca(CN)_2$; $Ba(CH_3COO)_2$.

Вариант 12

1. Константа диссоциации кремниевой кислоты H_2SiO_3 равна $2,2 \cdot 10^{-10}$. Вычислить степень ее диссоциации в 25 % растворе.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: K_2SO_4 , Na_2CrO_4 , ZnI_2 .

Вариант 13

1. Константа диссоциации борной кислоты H_3BO_3 равна $5,8 \cdot 10^{-10}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,2 н растворе.

2. Составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей и определить pH среды: $RbSiO_3$; $Pb(HCOO)_2$; $Cr_2(SO_4)_3$.

Вариант 14

1. Константа диссоциации пероксида водорода H_2O_2 равна $K_0 = 2,6 \cdot 10^{-12}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,4 М растворе.

2. Записать уравнения реакции гидролиза и указать реакцию среды: $CrCl_3$; Cs_2S , $Zn(CH_3COO)_2$.

Вариант 15

1. В 2 л насыщенного раствора $AgIO_3$ содержится 0,088 г этой

соли. Вычислите *PP* $AgIO_3$.

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: K_2S , $CrCl_3$, Cr_2S_3 .

Вариант 16

1. Произведение растворимости $SrSO_4$ составляет $3,2 \cdot 10^{-7}$. Вычислите, в каком объеме раствора содержится 0,1 г $SrSO_4$.

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: Na_3PO_4 , $AlCl_3$, $CuSO_4$,

Вариант 17

1. В 1 л насыщенного раствора Ag_2CrO_4 содержится 0,025 г этой соли. Вычислите *PP* Ag_2CrO_4 .

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: Al_2S_3 , CH_3COOK , $FeCl_3$.

Вариант 18

1. Вычислите *pH* в 0,01 М растворе NH_4OH ($K_0 = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: K_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, Li_2S .

Вариант 19

1. Сколько граммов *KOH* содержится в 10 л раствора, *pH* которого равен 11?

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: Na_2S , $CrCl_3$, NH_4CN .

Вариант 20

1. Произведение растворимости AgI составляет $8,3 \cdot 10^{-17}$. Вычислите растворимость AgI в молях на литр и граммах на литр.

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: KCN , Na_2SO_3 , NH_4NO_3 .

Вариант 21

1. Вычислите концентрацию ионов $[H^+]$ и pH в 0,001 М растворе $NaOH$.
2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: NH_4NO_3 , $AlCl_3$, $CuCl_2$.

Вариант 22

1. Вычислите pH 0,01 % (по массе) раствора HCl . Плотность раствора принять равной 1.
2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: $FeCl_3$, Li_2S , $Zn(NO_3)_2$.

Вариант 23

1. Сколько граммов $CaCO_3$ ($PP = 5 \cdot 10^{-9}$) содержится в 2 л его насыщенного раствора?
2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: K_2SiO_3 , $CuCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$.

Вариант 24

1. Вычислить константу гидролиза формиата натрия $HCOONa$. Какова степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH ?
2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: K_2SO_3 , $NiCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$.

Вариант 25

1. В 1 л раствора содержится 1 моль $CaCl_2$, степень диссоциации которого 75%. Сколько граммов электролита продиссоциировало на ионы?
2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: KCN , $Cr(NO_3)_3$, $NiSO_4$.

Вариант 26

1. Определите pH 0,001 н. раствора синильной кислоты HCN , константа диссоциации которой равна $4,9 \cdot 10^{-10}$.

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: $FeCl_2$, SrS , $Zn(NO_2)_2$.

Вариант 27

1. Определите pH 0,74% (по массе) раствора гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, считая диссоциацию полной. Плотность раствора $\rho = 1,000$ г/мл.

2. Запишите молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей, укажите реакцию среды: $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, ZnS .

Вариант 28

1. Вычислить концентрации ионов $[H^+]$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$ в 0,7 М растворе H_2S .

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: Na_3PO_4 , $BaCl_2$, $FeSO_4$.

Вариант 29

1. Вычислите степень диссоциации α и концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в 0,3 М растворе плавиковой кислоты HF .

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $NaBr$, $AlCl_3$, Li_2S .

Вариант 30

1. Вычислить pH и степень гидролиза гипохлорита калия в 0,1 М растворе.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $Ca(CN)_2$, NH_4ClO_4 , K_2Se .

Вариант 31

1. Вычислите pH раствора, полученного растворением 2,24 л аммиака в 1 л воды. Константа диссоциации аммиака $1,77 \cdot 10^{-5}$.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $Ba(CH_3COOH)_2$, $PbSO_4$, Na_2CO_3 .

Вариант 32

1. При каком содержании (в процентах) муравьиной кислоты в растворе ($\rho \approx 1$ г/мл) концентрация ионов водорода $[H^+]$ будет равна $8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $Ni(ClO_4)_2$, $Ba(NO_2)_2$, $Hg(NO_3)_2$.

Вариант 33

1. Определите pH раствора, полученного растворением 0,22 г оксида углерода (IV) в 500 мл воды, учитывая лишь первую стадию диссоциации угольной кислоты.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $Co(NO_3)_2$, $CaSO_3$, $SnCl_2$.

Вариант 34

1. Определите молярную и эквивалентную концентрации серной кислоты в растворе, если известно, что $pH = 2,2$.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $BaSeO_3$, $AuCl_3$, $MnSO_4$.

Вариант 35

1. Определите pH раствора, в 1 л которого содержится 2 г гидроксида натрия. Щелочь в растворе диссоциирует полностью.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $FeSO_4$, AgF , $KMnO_4$.

Вариант 36

1. Вычислите степень диссоциации гидроксида аммония в 1 н. растворе, если 0,5 л этого раствора содержат $3,024 \cdot 10^{23}$ растворенных частиц.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза

следующих солей: $FeCl_3$, KJO_3 , $Cr(SCN)_3$.

Вариант 37

1. Вычислить pH и степень гидролиза 0,1 М раствора фторида натрия.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: Na_2SeO_3 , $BeSO_4$, $Cd(NO_2)_2$.

Вариант 38

1. Сколько частиц (ионов и недиссоциированных молекул) содержится в 0,01 М растворе гидроксида аммония, константа диссоциации которого $1,77 \cdot 10^{-5}$?

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $(NH_4)_2S$, $K_2Cr_2O_7$, $Fe(CN)_3$.

Вариант 39

1. Определите молярную концентрацию раствора хлорида меди (II), в котором концентрация ионов хлора равна 0,8 моль/л.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: $NaCrO_2$, As_2Se_5 , $PtCl_2$.

Вариант 40

1. Концентрация ионов NO_3^- в растворе $Pb(NO_3)_2$ на 2,232 г/л. Степень диссоциации этой соли 72%. Вычислите молярную концентрацию раствора нитрата свинца.

2. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза следующих солей: Na_2WO_4 , $Al(NO_3)_3$, $KClO_3$.

Приложение

Таблица 1

Степень диссоциации α некоторых электролитов в 0,1 М растворе при 25 °С

Сильный электролит	$\alpha, \%$	Слабый электролит	$\alpha, \%$
HNO_3	93	H_2SO_3	33**
HCl	93	H_3PO_4	24**
H_2SO_4	59*	HF	7,8
$NaOH$	91	HNO_2	6,4
KOH	89	$HCOOH$	4,2
HCl	86	NH_4OH	1,3
$Ba(OH)_2$	77	CH_3COOH	1,3
$CaCl_2$	75	H_2S	0,08*
K_2SO_4	72	HCN	0,009

* Относительно малая величина α связана с тем, что по второй ступени в 0,1 М растворе H_2SO_4 диссоциирована не полностью.

** Приведённые значения α относятся к первой ступени диссоциации.

Таблица 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 °С

Электролит	K_0	$pK = -\lg K_0$
Азидоводород HN_3	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,59
Азотистая кислота HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4
Аммония гидроксид NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Анилин $C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Борная кислота (орто) H_3BO_3 , K_1	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Бромноватистая кислота $HBrO$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68

Продолжение Таблицы 2

Электролит		K_{δ}	$pK = -\lg K_{\delta}$
Водорода пероксид H_2O_2 ,	K_1	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Гидразин $N_2H_4 \cdot H_2O$		$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77
Кремниевая кислота H_2SiO_3 ,	K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
	K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Муравьиная кислота $HCOOH$		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Селенистая кислота H_2SeO_3 ,	K_1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,46
	K_2	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3
Селеноводород H_2Se ,	K_1	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77
	K_2	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Серная кислота H_2SO_4 ,	K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая кислота H_2SO_3 ,	K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
	K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сероводород H_2S	K_1	$6,0 \cdot 10^{-8}$	7,22
	K_2	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0
Теллуриоводород H_2Te ,	K_1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0
	K_2	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Угольная кислота H_2CO_3 ,	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Уксусная кислота C_3HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорноватистая кислота $HClO$		$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,3
Фосфорная кислота (орто) H_3PO_4 ,	K_1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
	K_3	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фтороводород HF		$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Циановодород HCN		$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$,	K_1	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27

Таблица 3

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																		
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺ K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Ag ⁺
OH ⁻		<i>P</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>M</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	–	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	–
F ⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	<i>M</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	–	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>P</i>
Cl ⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>	<i>H</i>
Br ⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>	<i>H</i>
I ⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	?	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	?	<i>H</i>	–	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>H</i>
S ²⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>	<i>P</i>	–	–	<i>H</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	–	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>
SO ₃ ²⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	?	–	<i>H</i>	?	<i>H</i>	<i>H</i>	?	<i>H</i>	<i>H</i>	?	?	<i>H</i>	<i>H</i>
SO ₄ ²⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	–	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>M</i>
NO ₃ ⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	–	<i>P</i>	<i>P</i>
PO ₄ ³⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>
CO ₃ ²⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	–	–	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	–	?	<i>H</i>	?	<i>H</i>	<i>H</i>
SiO ₃ ²⁻	<i>H</i>	?	<i>P</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	?	?	<i>H</i>	<i>H</i>	–	–	–	<i>H</i>	–
CH ₃ COO ⁻	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	–	–	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	–	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>M</i>

P – растворимое вещество*M* – малорастворимое вещество

? – нет достоверных сведений о существовании вещества

H – нерастворимое вещество

“–” – вещество разлагается водой

Таблица 4

Произведение растворимости для некоторых веществ при 25 °С

<i>Вещество</i>	<i>ПР</i>	<i>Вещество</i>	<i>ПР</i>	<i>Вещество</i>	<i>ПР</i>
<i>AgBr</i>	$6 \cdot 10^{-13}$	<i>CaSO₄</i>	$6 \cdot 10^{-5}$	<i>Mn(OH)₂</i>	$4 \cdot 10^{-14}$
<i>AgCl</i>	$1,8 \cdot 10^{-10}$	<i>CdS</i>	$7,9 \cdot 10^{-27}$	<i>MnS</i>	$1,4 \cdot 10^{-15}$
<i>Ag₂CO₃</i>	$6 \cdot 10^{-12}$	<i>Cr(OH)₃</i>	$6,7 \cdot 10^{-31}$	<i>Ni(OH)₂</i>	$1,6 \cdot 10^{-14}$
<i>Ag₂CrO₄</i>	$4,4 \cdot 10^{-12}$	<i>Cu(OH)₂</i>	$5,6 \cdot 10^{-20}$	<i>NiS</i>	$1,8 \cdot 10^{-21}$
<i>AgI</i>	$1,1 \cdot 10^{-16}$	<i>CuS</i>	$4 \cdot 10^{-38}$	<i>PbCl₂</i>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
<i>Ag₃PO₄</i>	$1,8 \cdot 10^{-18}$	<i>Cu₂S</i>	$2 \cdot 10^{-47}$	<i>PbCO₃</i>	$1,5 \cdot 10^{-13}$
<i>Ag₂S</i>	$7,2 \cdot 10^{-50}$	<i>FeCO₃</i>	$2,5 \cdot 10^{-11}$	<i>PbCrO₄</i>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
<i>Ag₂SO₄</i>	$7,7 \cdot 10^{-5}$	<i>Fe(OH)₂</i>	$1,4 \cdot 10^{-15}$	<i>Pb(OH)₂</i>	$3,4 \cdot 10^{-28}$
<i>Al(OH)₃</i>	$2 \cdot 10^{-33}$	<i>Fe(OH)₃</i>	$4 \cdot 10^{-38}$	<i>PbS</i>	$1 \cdot 10^{-29}$
<i>BaCO₃</i>	$5 \cdot 10^{-9}$	<i>FeS</i>	$4 \cdot 10^{-19}$	<i>PbSO₄</i>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
<i>BaCrO₄</i>	$1,6 \cdot 10^{-10}$	<i>Hg₂Cl₂</i>	$1 \cdot 10^{-18}$	<i>Sn(OH)₂</i>	$5 \cdot 10^{-26}$
<i>BaSO₄</i>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	<i>HgS</i>	$4 \cdot 10^{-53}$	<i>SnS</i>	$1 \cdot 10^{-28}$
<i>CaCO₃</i>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	<i>Hg₂SO₄</i>	$6,2 \cdot 10^{-7}$	<i>SrCO₃</i>	$1 \cdot 10^{-9}$
<i>CaF₂</i>	$4 \cdot 10^{-11}$	<i>Li₂CO₃</i>	$1,7 \cdot 10^{-3}$	<i>SrSO₄</i>	$3 \cdot 10^{-7}$
<i>CaHPO₄</i>	$5 \cdot 10^{-6}$	<i>MgCO₃</i>	$1 \cdot 10^{-5}$	<i>ZnCO₃</i>	$6 \cdot 10^{-11}$
<i>Ca(OH)₂</i>	$5,5 \cdot 10^{-6}$	<i>Mg(OH)₂</i>	$5,5 \cdot 10^{-12}$	<i>Zn(OH)₂</i>	$4 \cdot 10^{-16}$
<i>Ca₃(PO₄)₂</i>	$1 \cdot 10^{-25}$	<i>MnCO₃</i>	$5,5 \cdot 10^{-10}$	<i>ZnS</i>	$1,1 \cdot 10^{-24}$

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая химия. Учебник / Под ред. Дунаева С.Ф.. - М.: Academia, 2017. - 160 с.
2. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / Под ред. Денисова В.В., Таланова В.М.. - Рн/Д: Феникс, 2018. - 144 с.
3. Аликина, И.Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : Учебное пособие для вузов / И.Б. Аликина, С.С. Бабкина, Л.Н. Белова и др. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 477 с.
4. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебник для академического бакалавриата / Н.Л. Глинка. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 729 с.
5. Грибанова, О.В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / О.В. Грибанова. - Рн/Д: Феникс, 2019. - 416 с.
6. Дунаев, С.Ф. Общая химия: Учебник / С.Ф. Дунаев. - М.: Академия, 2018. - 160 с.
7. Френкель, Е.Н. Общая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию / Е.Н. Френкель. - М.: АСТ, 2017. - 672 с.
8. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Ленанд, 2018. - 600 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Электролитическая диссоциации	4
2. Степень диссоциации. Сила электролитов	8
3. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда	9
4. Сильные электролиты	11
5. Свойства кислот, солей и оснований с точки зрения теории электролитической диссоциации	15
6. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели	20
7. Обменные реакции в растворах электролитов	26
8. Гидролиз солей	30
9. Произведение растворимости. Образование и растворение осадков..	41
10. Лабораторная работа	47
11. Правила техники безопасности при работе в лаборатории	50
12. Примеры решения типовых задач	51
13. Контрольные задания	63
Приложение	71
Список рекомендуемой литературы	75

Электронное учебное издание

Елена Анатольевна **Перевалова**

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2019 г. Поз. № 47.

Подписано к использованию 21.06.2019. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,81.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.