

Тема 10 РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

- 1 Іонообмінні реакції
- 2 Зміщення рівноваги дисоціації
- 3 Добуток розчинності
- 4 Електролітична дисоціація води. Водневий показник
- 5 Буферні розчини
- 6 Гідроліз солей
 - 6.1 Гідроліз за аніоном
 - 6.2 Гідроліз за катіоном
 - 6.3 Гідроліз за аніоном і по катіоном
 - 6.4 Зміщення гідролітичної рівноваги
- 7 Приклади розв'язання типових задач
- 8 Висновки
- 9 Запитання для самоперевірки

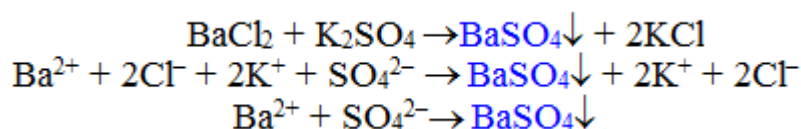
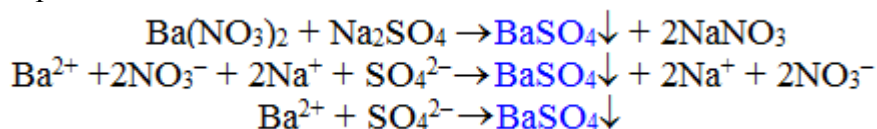
10.1 ІОНООБМІННІ РЕАКЦІЇ

Згідно з теорією електролітичної дисоціації реакції у розчинах електролітів відбуваються між іонами, причому обов'язковою умовою перебігу таких реакцій є виділення щонайменше одного продукту з реакційного середовища.

Реакції між іонами у розчинах відбуваються тільки у тому випадку, якщо внаслідок їх взаємодії утворюється осад, летка сполука або слабкий електроліт, що зумовлює зміщення рівноваги у бік прямої реакції.

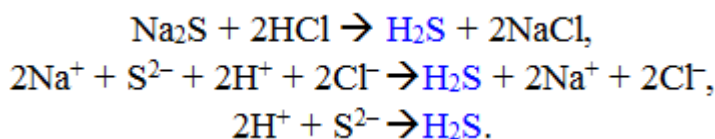
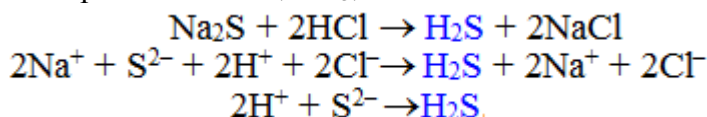
Розглянемо окремі випадку перебігу іонних реакцій.

1. Утворення осаду. Якщо до розчину солі барію додати розчин, що містить сульфат-іони, то випадає осад BaSO_4 . Ця взаємодія відображається за допомогою молекулярних та іонних рівнянь реакції:



Скорочені іонні рівняння доводять, що фактично реакція між будь-якими розчинними солями, що містять іони барію і сульфат-аніони, відбувається виключно між іонами Ba^{2+} і SO_4^{2-} , тому саме скорочені іонні рівняння виражають сутність хімізму цієї реакції.

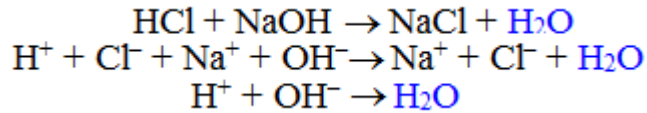
2. Утворення леткої речовини. Прикладами можуть бути реакції, внаслідок яких виділяються газоподібні речовини: H_2S , NH_3 , CO_2 тощо.



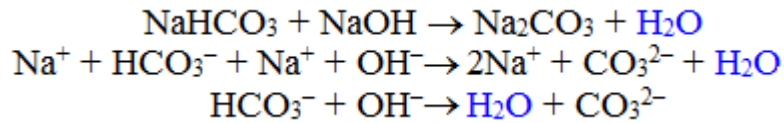
3. Утворення малодисоційованої сполуки внаслідок перебігу таких процесів:

- Реакцій нейтралізації, в яких утворюється вода. Реакції нейтралізації можуть відбуватися при взаємодії різних вихідних речовин, наприклад:

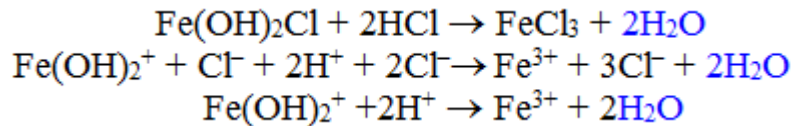
- кислота і основа:



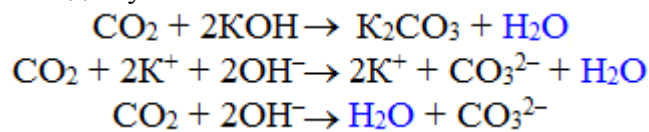
- кисла сіль і луг:



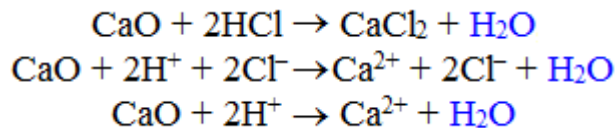
- основна сіль і кислота:



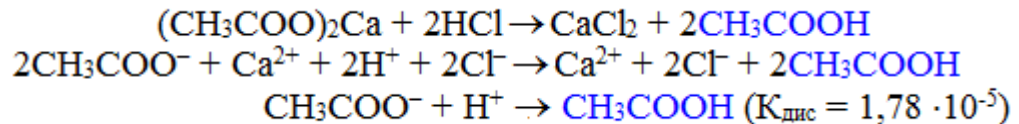
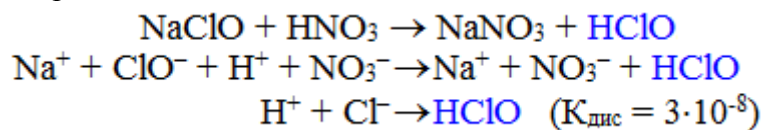
- кислотний оксид і луг:



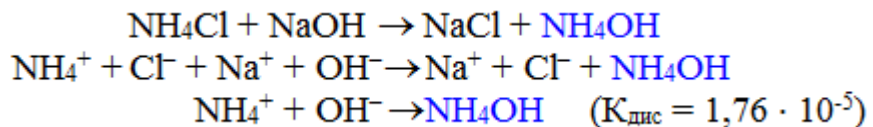
- основний оксид і кислота:



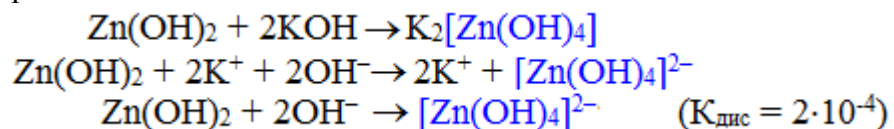
- Реакції, в яких утворюється слабка кислота:



- Реакції утворення слабкої основи:



- Реакції утворення комплексних іонів:

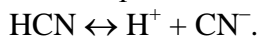


10.2 ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ДИСОЦІАЦІЇ

Завдяки наявності іонів рівновага у розчинах електролітів суттєво відрізняється від рівноваги оборотних реакцій у розчинах неелектролітів. Взаємодія іонів між собою і з недисоційованими молекулами, а також з полярним розчинником може приводити до змінення ступеня дисоціації та розчинності речовини.

Обов'язковою умовою перебігу реакцій між електролітами є видалення із розчину тих чи інших іонів, тобто *реакції в розчинах електролітів завжди напрямлені у бік утворення найменш дисоційованих або найменш розчинних речовин.*

Якщо у розчин слабого електроліту ввести інший електроліт, який має з першим загальний іон, то ступінь дисоціації слабого електроліту стає ще меншим, оскільки рівновага зміщується у бік зворотної реакції згідно з принципом Ле-Шательє. Для прикладу розглянемо дисоціацію слабкої гідрогенціанідної (синільної) кислоти:



Внаслідок дисоціації у розчині кислоти HCN з'являється невелика кількість іонів CN^- , яка за незмінних умов є постійною, оскільки у розчині встановлюється динамічна рівновага. Якщо тепер до розчину HCN додати розчинну ціанідну сіль (NaCN чи KCN), яка дисоціює повністю згідно з рівнянням

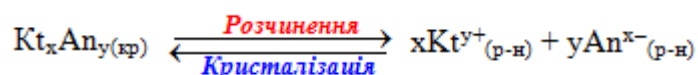


то концентрація іонів CN^- різко зросте і змістить рівновагу дисоціації кислоти HCN вправо, тобто додавання однойменного іона пригнічує процес розкладу слабого електроліту на іони.

Введення однойменних іонів у розчин слабого електроліту зменшує його ступінь дисоціації. Це явище використовується при одержанні буферних розчинів, в яких зберігається постійна концентрація іонів H^+ навіть при додаванні до них невеликих кількостей кислот або лугів. Докладніше буферні розчини будуть розглянуті в наступній темі.

10.3 ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

Речовини з обмеженою розчинністю схильні до утворення систем, в яких осад малорозчинної сполуки перебуває в стані рівноваги з її насиченим розчином. Завдяки динамічному характеру рівноваги швидкість розчинення осаду дорівнює швидкості зворотного процесу – кристалізації осаду з насиченого розчину. Наприклад, якщо помістити у воду осад малорозчинного електроліту $\text{Kt}_x\text{An}_y(\text{кр})$, відбувається його часткове розчинення і в розчин переходить невелика кількість катіонів ($\text{Kt}^{y+}_{(\text{р-н})}$) і аніонів ($\text{An}^{x-}_{(\text{р-н})}$). Після досягнення насичення розчину, починається зворотний перехід іонів з насиченого розчину в осад. У якийсь момент встановлюється динамічна рівновага між обома процесами:



Для загального випадку константа рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y}{[\text{Kt}_x\text{An}_y]}$$

Однак концентрація твердої речовини вважається постійною ($[\text{Kt}_x\text{An}_y]_{\text{кр}} = \text{const}$), тому вона вводиться у константу:

$$[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y = K \cdot [\text{Kt}_x\text{An}_y]$$

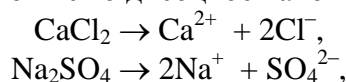
Добуток $K \cdot [\text{Kt}_x\text{An}_y]$ називається *добутком розчинності* і позначається ДР:

$$\text{ДР}_{\text{Kt}_x\text{An}_y} = [\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y$$

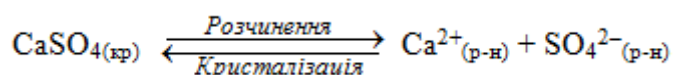
Добуток розчинності – це стала за даної температури величина, що кількісно характеризує здатність малорозчинних електролітів до розчинення і визначається добутком концентрацій іонів у насиченому розчині, піднесених до відповідних степенів.

Значення добутоків розчинності для різних сполук наводяться у спеціальних довідниках чи обчислюються за розчинністю речовин. І навпаки, виходячи із величини ДР, можна розрахувати розчинність будь-якої малорозчинної солі. Чим менша величина добутку розчинності ДР солі, тим гірше ця сіль розчиняється у воді.

Оскільки ДР солі при певній температурі є сталою величиною, то підвищення концентрації одного із іонів, що міститься у її розчині, призводить до зменшення концентрації іншого іона. Наприклад, якщо до насиченого розчину малорозчинної солі CaSO_4 долити невелику кількість сильного електроліту, який має спільний йон з CaSO_4 (наприклад, CaCl_2 чи Na_2SO_4) і повністю дисоціює на іони



це викличе додаткову кристалізацію CaSO_4 , тому що згідно з принципом Ле Шательє при збільшенні концентрації іонів Ca^{2+} або SO_4^{2-} рівновага зміщується у бік зворотного процесу:



Введення однойменного іона в розчин малорозчинного електроліту зменшує його розчинність.

10.4 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, оскільки її дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, завдяки чому окремі молекули H_2O сполучаються в асоціати (рис. 10.1).

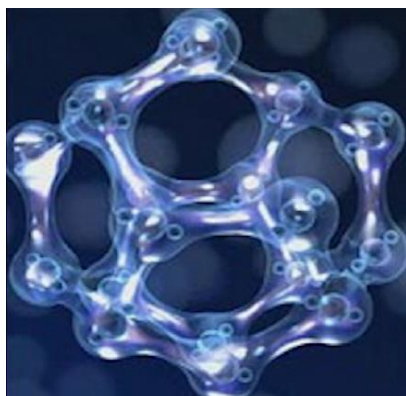
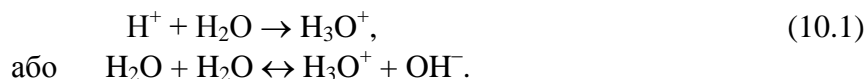


Рисунок 10.1 – Модель асоціатів води

З іншого боку, значна полярність ковалентних зв'язків О–Н деякою мірою спричиняє електролітичну дисоціацію (точніше – іонізацію):



Завдяки надзвичайно малим розмірам та великій поляризувальній здатності іонів H^+ , вони піддаються миттєвій гідратації з утворенням іонів складу H_3O^+ , які називаються **іонами гідроксонію**, за схемою:



Доведено, що гідратація іонів H^+ – це необоротний процес з константою рівноваги приблизно 10^{146} , тобто іони H^+ гідратуються практично повністю.

Реакція, що відповідає рівнянню $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, називається **автопротолізом води**, під час якого одна молекула води відщеплює іон H^+ (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням H_3O^+ , – роль основи (рис. 10.2).

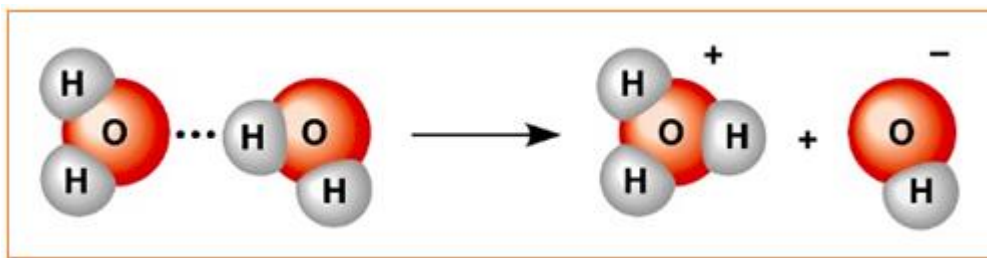
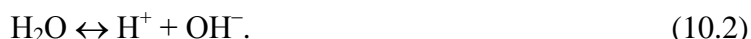


Рисунок 10.2 – Схема автопротолізу води

Однак для зручності при запису дисоціації води користуються скороченим рівнянням:



На основі експериментальних досліджень встановлено, що при температурі 22°C ступінь дисоціації води дуже малий: $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$, тобто на іони розпадається тільки одна молекула із приблизно 1800000000 молекул води. Зрозуміло, що вода належить до надзвичайно слабких електролітів і піддається закону діючих мас. Тому для неї можна записати вираз константи дисоціації:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{або } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дис}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (10.3)$$

Невелике значення ступеня дисоціації води ($\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$) свідчить про сильне зміщення рівноваги дисоціації вліво, тому концентрацію H_2O при постійній температурі можна вважати постійною. Отже, добуток постійних величин у правій частині рівняння (10.3) – теж величина стала ($K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$). Тоді сталим є і добуток концентрацій іонів H^+ і OH^- в лівій частині рівняння. Цей добуток ($[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$) одержав назву **іонний добуток води**:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води, для якого прийняті й інші позначення: $K_{\text{в}}$, або K_{w} .

Константа дисоціації води, визначена експериментально, при 22°C дорівнює: $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, а концентрацію недисоційованих молекул води $[\text{H}_2\text{O}]$ практично можна вважати рівною її загальній концентрації. З рівняння дисоціації води ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) видно, що концентрації катіонів гідрогену і гідроксильних аніонів однакові і одночасно дорівнюють концентрації тієї частини води, яка піддалася дисоціації і яка визначається добутком $\alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}]$:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}].$$

Молярна концентрація води обчислюється відношенням кількості речовини ($\nu = m/M$) до об'єму V :

$$C_{\text{M}(\text{H}_2\text{O})} = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{\nu(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Беручи до уваги, що 1 л води при 22°C має масу приблизно 1000 г, одержимо молярну концентрацію води:

$$[\text{H}_2\text{O}] = m / M \cdot V = 1000 / 18 \cdot 1 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тоді концентрації іонів гідрогену і гідроксид-іонів складають

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

звідки **іонний добуток води** дорівнює:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (\text{при } 22^\circ\text{C}).$$

Іонний добуток води є сталою величиною за умов постійної температури. При підвищенні температури $K_{\text{H}_2\text{O}}$ збільшується. Це зумовлено тим, що дисоціація води є ендотермічним процесом, який згідно з принципом Ле Шательє посилюється із зростанням температури і послаблюється під час охолодження.

Для води і розведених водних розчинів за умов постійної температури добуток концентрацій іонів гідрогену і гідроксид-іонів є величиною сталою:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (22^\circ\text{C}). \quad (10.4)$$

Таке саме значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ при 22°C мають і розведені водні розчини кислот і основ. Тому, якою б великою не була концентрація іонів H^+ , концентрація іонів OH^- не буде дорівнювати нулю або навпаки. На основі рівняння (10.4) легко обчислити концентрацію $[\text{H}^+]$ чи $[\text{OH}^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{і} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (9.5)$$

Проте, вести розрахунки концентрацій $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ через від'ємний ступінь не зовсім зручно, тому за пропозицією Серенсена використовується інша величина – водневий показник, який позначається символом рН.

Водневий показник рН – це величина, що характеризує кислотність середовища і дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації іонів гідрогену $[\text{H}^+]$:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (10.6)$$

По аналогії з ним було введено і **гідроксильний показник рОН**:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (10.7)$$

Логарифмуючи рівняння (10.4): $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, одержимо:

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14.$$

Якщо перемножити всі члени в останньому рівнянні на -1 , то:

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14, \quad (10.8)$$

або з урахуванням (10.6) і (10.7):

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (10.9)$$

Рівняння (10.8) і (10.9) – це **іонний добуток води у логарифмічному вигляді**. Розглянемо можливі межі змінення водневого (рН) і гідроксильного (рОН) показників залежно від реакції середовища у розчині.

- У **нейтральному середовищі** концентрації іонів гідрогену і гідроксил-іонів однакові: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, тому водневий показник :

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7.$$
- У **кислому середовищі** концентрація іонів гідрогену завжди вища, ніж концентрація гідроксильних іонів: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, тому

$$[\text{H}^+] > 10^{-7}, \quad \text{pH} < 7.$$
- У **лужному середовищі**, навпаки, переважає концентрація гідроксильних іонів: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ і тому

$$[\text{H}^+] < 10^{-7}, \quad \text{pH} > 7.$$

Розчини, значення рН яких змінюється від 0 до 3, вважаються **сильнокислими**, а при рН = 4-6 – **слабкокислими**. В **слабколужних** розчинах водневий показник коливається в межах рН = 8-10, а в **сильнолужних** – рН = 11-14. Якщо $[\text{H}^+] > 1$ моль/л, то рН набуває від'ємних значень (рис. 10.3). Так, при $[\text{H}^+] = 2$ моль/л водневий показник рН = $-\lg 2 = -0,3$. Якщо $[\text{H}^+] < 10^{-14}$ моль/л, рН > 14, наприклад, при концентрації іонів гідрогену $[\text{H}^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$ моль/л, водневий показник рН = 14,3.

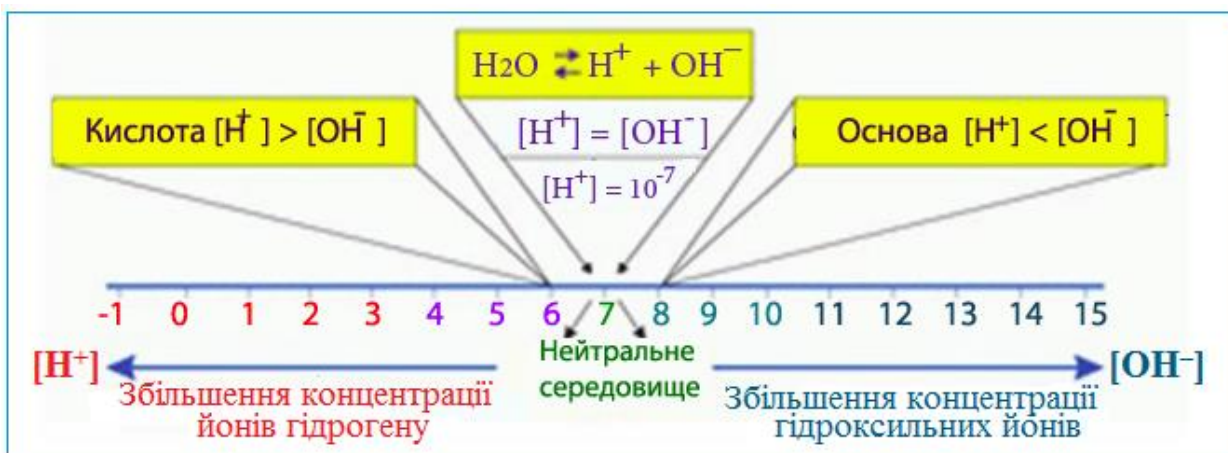


Рисунок 10.3 – Зв'язок між кислотністю середовища и величиною рН

Точне значення рН розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини рН користуються *індикаторами* (від лат. слова *indicator* – той, хто вказує).

Індикатор – це хімічна сполука, яка дозволяє візуалізувати досягнення системою певного стану з відповідною величиною рН середовища, що виявляється у виникненні помітної ознаки (змінення забарвлення, випадіння осаду, поява люмінесценції тощо).

Існує декілька груп індикаторів, кожна з яких має своє призначення. Так, для визначення рН розчину використовують здебільшого кислотно-основні індикатори – найчастіше це складні органічні кислоти чи основи, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища. Інтервал значень рН (інтервал переходу), в якому спостерігається змінення забарвлення, пов'язаний з константою дисоціації індикатору (рК) співвідношенням $pH = pK \pm 1$. Для проведення аналізу індикатор вибирають таким чином, щоб інтервал переходу кольору включав те значення рН, яке розчин має у точці еквівалентності (табл. 10.1, рис. 10.4).

Таблиця 10.1 – Кислотно-основні індикатори

Назва	Інтервал переходу рН	Забарвлення	
		у кислому середовищі	у лужному середовищі
Фенолфталеїн	8,2-10,0	Безбарвне	Малинове
Метилловий оранжевий	3,1-4,4	Рожеве	Жовте
Метилловий червоний	4,2-6,3	Червоне	Жовте
Лакмус	6,0-8,0	Червоне	Синє

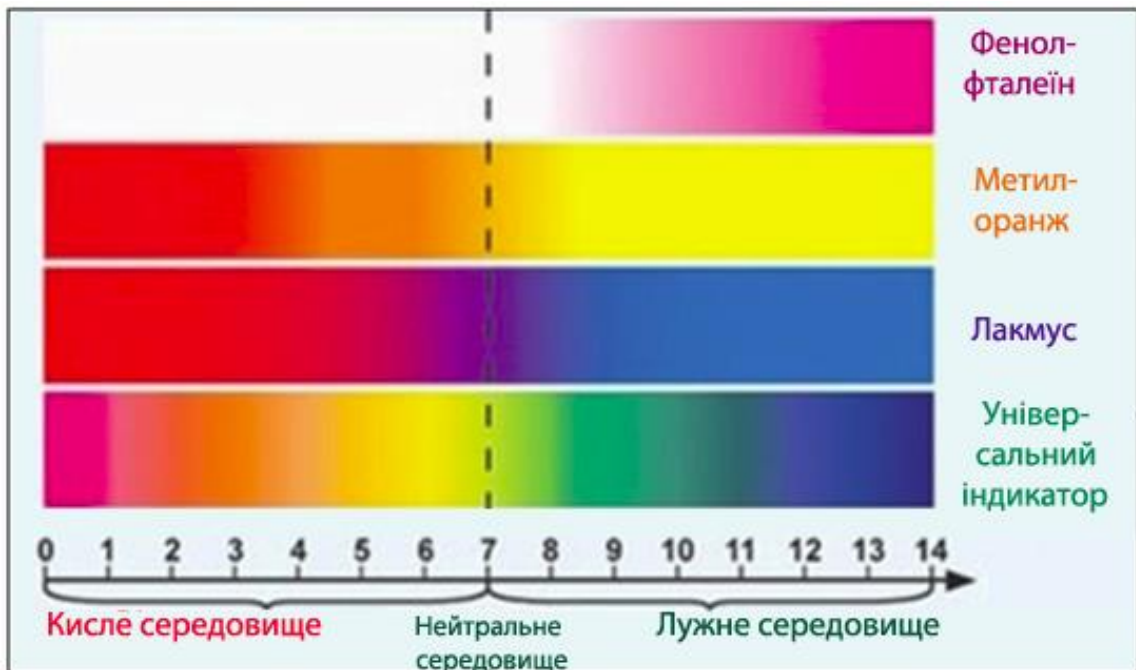


Рисунок 10.4 – Змінення забарвлення деяких індикаторів залежно від рН середовища

Величина рН істотно впливає на особливості перебігу хімічних реакцій, що відбуваються як у промислових процесах, так і в процесах життєдіяльності живих організмів. Всі істоти, що живуть у природних водах чи ґрунтах адаптовані до певного водневого показнику і у випадку його змінення можуть загинути. Більшість живих організмів існують лише у середовищах, близьких до нейтрального. Це пов'язано з тим, що під дією йонів H^+ і OH^- значна кількість білків, до складу яких входять незамінні амінокислоти, змінюють свою конфігурацію і заряд. А в сильнокислому і сильнолужному середовищах руйнується пептидний зв'язок, який сполучає окремі амінокислотні залишки у довгі пептидні ланцюги. Це призводить до хімічних опіків шкіри, руйнуванню шовку і бавовни, які містять білки. Всі живі організми вимушені підтримувати певне значення рН у внутрішньокліткових рідинах. Від величини водневого показника ґрунтового розчину залежить врожайність багатьох культурних рослин. Наприклад, на кислих ґрунтах з рН = 5-5,5 не розвиваються проростки ячменю, але добре пророщується картопля.

10.5 БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

При внесенні у розчин слабого електроліту розчинної сполуки, що має однаковий іон з слабким електролітом, його здатність до дисоціації помітно послаблюється. Як наслідок, ступінь дисоціації слабого електроліту стає ще меншим, оскільки згідно з принципом Ле Шательє рівновага зміщується у бік зворотної реакції.

Введення однойменних іонів у розчин слабого електроліту зменшує його ступінь дисоціації. Це явище використовується при одержанні буферних розчинів (від англ. *buff* – пом'якшувати удар).

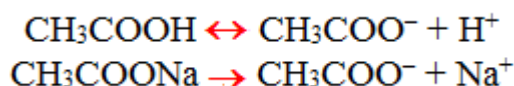
Буферні розчини – це розчини з певною стійкою концентрацією іонів H^+ , яка практично не змінюється при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот, лугів або при розведенні чи концентруванні.

Для забезпечення сталого значення рН буферний розчин повинен містити дві сполуки: одну, яка б перешкождала зменшенню концентрації іонів H_3O^+ (або спрощено – іонів гідрогену H^+), іншу – яка б перешкождала її збільшенню; при цьому вони не повинні нейтралізувати одна одну. Типово використовується пара сполук: слабка кислота – донор

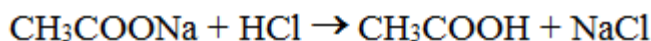
протонів H^+ (або точніше H_3O^+) і сіль цієї кислоти – акцептор протонів – у приблизно однакових концентраціях. Значно рідше застосовують іншу пару: слабка основа і сіль, що має з основою однойменний катіон. Буферні розчини найчастіше виготовляють на основі таких пар: оцтова кислота – ацетат, дигідрогенфосфат – моногідрогенфосфат, карбонатна кислота – гідрогенкарбонат тощо.

Буферні розчини поділяються на кислотні та основні.

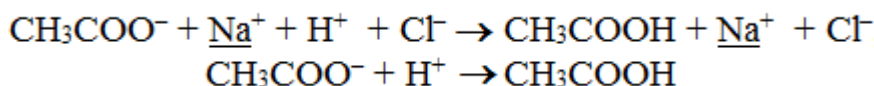
1. Кислотний буферний розчин – це суміш слабкої кислоти і солі, утвореної цією кислотою. Для прикладу розглянемо **ацетатний буфер** (суміш CH_3COOH і CH_3COONa), у розчині якого слабка ацетатна (оцтова) кислота піддається лише частковій дисоціації, а сіль натрій ацетат, який належить до сильних електролітів, дисоціює повністю:



Якщо до ацетатного буферу додати сильну кислоту, наприклад, хлоридну HCl , відбувається її взаємодія з сіллю буферу:

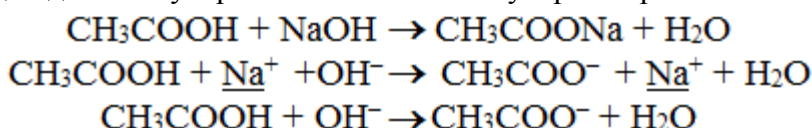


або в іонно-молекулярному вигляді:



У результаті сильна кислота HCl замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти CH_3COOH , наявної в ацетатному буфері, тому концентрація іонів H^+ в розчині майже не збільшується і рН практично не змінюється.

При додаванні до ацетатної буферної суміші невеликої кількості лугу, який є сильним електролітом і піддається повній дисоціації (наприклад, $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$), відбувається зв'язування іонів OH^- при взаємодії лугу зі слабкою ацетатною кислотою буферу з утворенням малодисоційованої сполуки – H_2O . При цьому сильна основа NaOH замінюється еквівалентною кількістю солі CH_3COONa , тому значного зменшення концентрації іонів H^+ не спостерігається і величина рН майже не змінюється. Реакція проходить відповідно до молекулярного та іонно-молекулярного рівнянь:

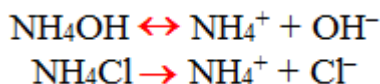


Слід звернути увагу, що внаслідок введення сильної кислоти в кислотний буферний розчин концентрація солі буде зменшуватися, а концентрація слабкої оцтової кислоти – навпаки, зростати; а при додаванні лугу спостерігається зворотна картина: концентрація слабкої кислоти зменшується, а солі – збільшується.

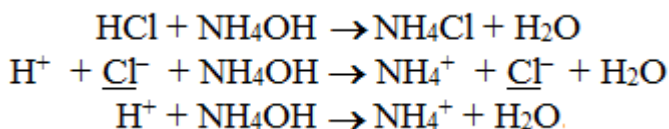
Буферна дія такої системи буде виявлятися до тих пір, доки не прореагує вся оцтова кислота. Після цього додавання навіть незначних кількостей лугу буде викликати різке збільшення рН.

Загальний висновок щодо дії кислотного буферу: при додаванні до нього сильної кислоти або лугу концентрація іонів H^+ , а отже і рН розчину, практично не змінюється за рахунок утворення слабких електролітів: в першому випадку – слабкої кислоти, а в другому – води.

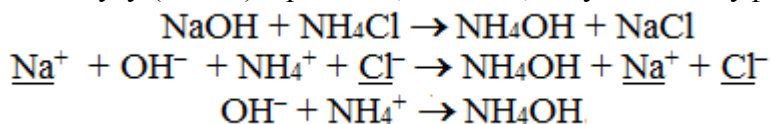
2. Основний буферний розчин – це суміш слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою, наприклад, амоніачний буфер, що складається з суміші слабкої основи NH_4OH та солі NH_4Cl , яка має з основою однаковий катіон. В такому буфері дисоціація слабкої основи відбувається частково, а дисоціація солі – повністю:



При додаванні до амоніачного буферу невеликої кількості сильної кислоти (HCl) відбувається її взаємодія з основою буферу, внаслідок чого утворюється сіль, а pH розчину майже не змінюється:



При додаванні лугу (NaOH) в реакцію, навпаки, вступає сіль буферу:



Висновок: додавання сильної кислоти або лугу до основного буферу практично не впливає на концентрацію іонів H^+ , тому pH середовища майже не змінюється за рахунок утворення слабких електролітів: води та основи. Зверніть увагу, що при додаванні кислоти до такого буферу концентрація основи NH_4OH буде зменшуватися, а концентрація солі NH_4Cl – зростати, а при додаванні лугу – навпаки, концентрація солі зменшується, а основи – збільшується.

Буфери широко використовуються в хімічних, біологічних та медичних лабораторіях для підтримання сталого pH середовища, в якому відбуваються хімічні реакції. Вони входять до складу великої кількості промислових товарів – таких, як деякі медичні препарати (наприклад, аспірин), засоби для догляду за шкірою і волоссям тощо.

10.6 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Більшість солей у водних розчинах не тільки піддається процесу гідратації, внаслідок якої катіони і аніони, що входять до складу солей, оточуються диполями води, але й процесу гідролізу (від грецьких слів *гідро* – вода і *ліз* – розклад).

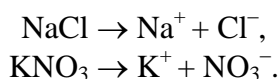
Гідроліз солей – це взаємодія складових частин солі з водою, яка приводить до утворення слабого електроліту: кислоти чи основи, кислої чи основної солі.

Гідроліз являє собою реакцію обмінного розкладу солі водою, тобто процес, який є зворотним відносно реакції нейтралізації. Гідроліз – рівноважна реакція, тому можна зміщувати рівновагу в бажаний бік, створивши такі умови, за яких сіль або піддається повному гідролізу, або, навпаки, зовсім не буде гідролізуватися.

Якщо розглядати солі як продукти взаємодії кислот з основами, то в залежності від сили кислот і основ розрізняють чотири типи солей:

- солі, що утворені сильною кислотою і сильною основою;
- солі, що утворені слабкою кислотою і сильною основою;
- солі, що утворені сильною кислотою і слабкою основою;
- солі, що утворені слабкою кислотою і слабкою основою.

Сіль, що складається з катіонів сильних основ і аніонів сильних кислот (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 тощо), ніколи не гідролізується, оскільки катіони і аніони таких солей не зв'язують складові частини води (H^+ і OH^-), а отже, не порушують її іонну рівновагу. Тому концентрація іонів H^+ і OH^- залишається звичайно такою, як у чистої води, а розчин має нейтральне середовище ($\text{pH} = 7$). При розчиненні солей цього типу відбувається тільки їх дисоціація. Наприклад:



Солі, утворені сильною основою та сильною кислотою, гідролізу не піддаються.

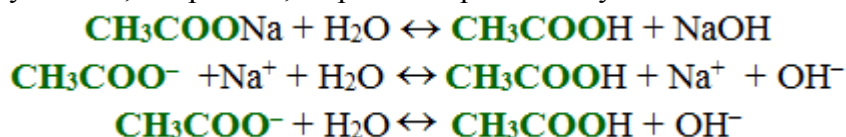
При гідролізі солей інших типів у розчині спостерігається зміння реакції середовища. Ще раз слід наголосити, що в реакцію гідролізу вступають лише ті солі, які

містять кислотні залишки слабких кислот чи катіони слабких основ. Залежно від природи солі гідроліз поділяють на три типи.

10.6.1 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ ЗА АНІОНОМ

Першим типом гідролізу солей є *гідроліз за аніоном*, при якому аніон (кислотний залишок), що входить до складу солі, взаємодіє з водою, утворюючи слабкий електроліт: слабку кислоту чи сіль слабкої багатоосновної кислоти. Такому гідролізу піддаються солі, утворені сильними основами і слабкими кислотами, наприклад: Na_2CO_3 , CH_3COONa , KCN , K_3PO_4 , Na_2S та інші.

Якщо сіль містить однозарядний кислотний залишок, то реакція гідролізу відбувається в одну стадію, наприклад, гідроліз натрій ацетату:



Із скороченого іонного рівняння видно, що іони Na^+ не беруть участі в реакції – гідролізується лише аніон CH_3COO^- , який зв'язує одну із складових частин води, і утворює малодисоційовану сполуку – слабку оцтову кислоту CH_3COOH . Завдяки цьому в розчині накопичується надлишок нез'язаних гідроксид-іонів, який забезпечує лужну реакцію середовища і $\text{pH} > 7$.

Оскільки гідроліз є оборотним процесом, то він підкоряється закону діючих мас і характеризується константою рівноваги:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Проте, в розведених розчинах, в яких і відбувається гідроліз, кількість води порівняно з кількістю солі дуже велика, тому концентрацію води можна вважати постійною ($[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$) і об'єднати її з константою рівноваги:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}} \quad (10.10)$$

Добуток у правій частині одержаного рівняння ($K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$) називається *константа гідролізу*. Помножимо чисельник і знаменник лівої частини рівняння (9.10) на $[\text{H}^+]$:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Однак добуток $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ – це іонний добуток води ($K_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10.11)$$

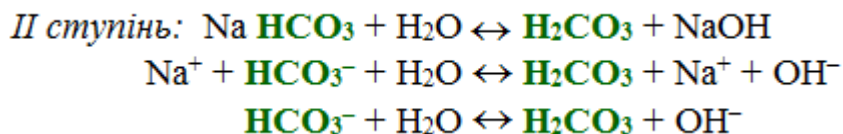
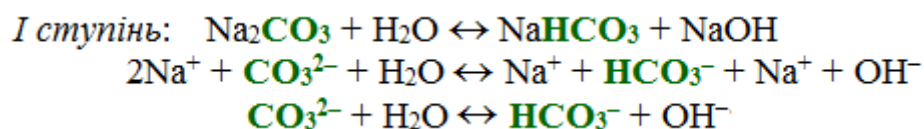
а інша частина рівняння – вираз, оборотний константі дисоціації слабкої оцтової кислоти:

$$K_{\text{дис.кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (10.12)$$

З урахуванням (10.11) і (10.12) одержуємо загальний вираз для розрахунку константи гідролізу солей за аніоном:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кисл}}} \quad (10.13)$$

Якщо у складі солі є багатозарядний аніон слабкої кислоти, то така сіль гідролізується ступінчасто, причому, на першому ступені утворюються кислі солі. Наприклад, при гідролізі натрій карбонату Na_2CO_3 на першій стадії утворюється кисла сіль – натрій гідрогенкарбонат NaHCO_3 , а на другій – слабка карбонатна кислота H_2CO_3 (яка швидко розкладається на H_2O і CO_2 , але в наведеному рівнянні реакції це не показано):



Завдяки наявності незв'язаних іонів OH^- у розчині цієї солі встановлюється лужне середовище, $\text{pH} > 7$.

За звичайних умов гідроліз, як правило, обмежується першою стадією, оскільки іони OH^- , що вивільняються внаслідок неї, зміщують згідно із принципом Ле Шательє гідролітичну рівновагу другої стадії в бік зворотної реакції.

До такого самого висновку можна дійти, порівнюючи величини констант дисоціації кислот HCO_3^- і H_2CO_3 , які утворюються відповідно на першій та другій стадіях гідролізу:

$$K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}; K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$

Зрозуміло, що сіль Na_2CO_3 , що утворена слабкішою кислотою HCO_3^- , буде гідролізуватися сильніше, ніж сіль NaHCO_3 , що утворена менш слабкою кислотою H_2CO_3 . З цього випливає:

$$K_{\text{гидр Na}_2\text{CO}_3} > K_{\text{гидр NaHCO}_3}.$$

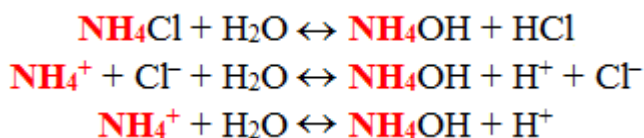
Але якщо з якихось причин необхідно посилити гідроліз, можна додати невелику кількість кислоти для зв'язування гідроксид-іонів ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) або сильніше розвести розчин: збільшення кількості H_2O зміщує рівновагу вправо. Нарешті, зважаючи на те, що гідроліз належить до ендотермічних процесів, для зміщення рівноваги у напрямку прямої реакції необхідно підвищити температуру.

Із розглянутих прикладів випливає висновок щодо I типу гідролізу: сіль, утворена сильною основою і слабкою кислотою, гідролізується за аніоном, при цьому утворюється слабка кислота (чи кисла сіль), а розчин набуває лужної реакції середовища ($\text{pH} > 7$). Вираз константи гідролізу за I типом доводить: чим менше значення константи дисоціації кислоти (тобто чим слабкіша кислота), тим більша величина $K_{\text{гидр}}$ і тим сильніше гідролізується сіль.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кисл}}} \quad (10.14)$$

10.6.2 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ ЗА КАТІОНОМ

Другий тип гідролізу відноситься до солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами, тобто це **гідроліз за катіоном**, при якому з водою взаємодіє катіон металу Me^{x+} (чи амоній-катіон NH_4^+), що входить до складу солі. Прикладами таких солей є: NH_4NO_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, CuSO_4 та ін. При однозарядному катіоні гідроліз відбувається в одну стадію. Наприклад, при гідролізі амоній хлориду NH_4Cl катіон NH_4^+ утворює з водою слабку основу – NH_4OH , внаслідок чого в розчині накопичуються незв'язані іони H^+ :



Надлишок іонів H^+ зумовлює кислу реакцію середовища і $\text{pH} < 7$. Константа гідролізу, що описує гідролітичну рівновагу, для цієї солі має вигляд:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (10.15)$$

Перемножимо чисельник і знаменник рівняння (9.15) на $[\text{OH}^-]$:

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

Одержане рівняння складається з іонного добутку води і константи дисоціації основи:

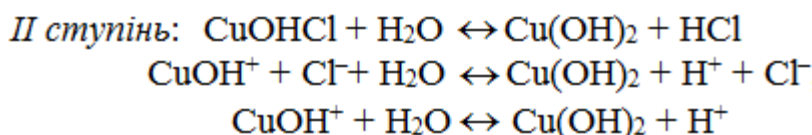
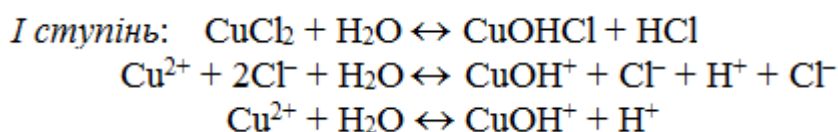
$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{і} \quad K_{\text{дис.основи}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Тоді маємо вираз константи гідролізу солі за катіоном:

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}} \quad (10.16)$$

Для гальмування гідролізу солей цього типу необхідно підкислити розчин (збільшення концентрації H^+ згідно із принципом Ле Шательє зміщує рівновагу вліво) чи підвищити концентрацію солі, оскільки зменшення кількості H_2O теж буде сприяти протіканню зворотної реакції. Можна також знизити температуру.

Якщо сіль має багатозарядний катіон, гідроліз відбувається ступінчасто:



Надлишок іонів H^+ свідчить про кислу реакцію середовища і $\text{pH} < 7$. Кожній стадії відповідає своя константа гідролізу:

$$\begin{aligned} K_{\text{гiдрI(CuCl}_2)} &= \frac{[\text{CuOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCuOH}^+}}, \\ K_{\text{гiдрII(CuCl}_2)} &= \frac{[\text{CuOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCuOH}^+}}, \\ K_{\text{гiдрIII(CuOHCl)}} &= \frac{[\text{Cu(OH)}_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CuOH}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCu(OH)}_2}} \end{aligned}$$

Оскільки $K_{\text{дис Cu(OH)}_2} > K_{\text{дис CuOH}^+}$, то $K_{\text{гiдрI}} > K_{\text{гiдрII}}$, тобто за першим ступенем сіль гідролізується значно більше, ніж за другим. Висновок: *сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою, гідролізується за катіоном, при цьому утворюється слабка основа (чи основна сіль), а розчин набуває кислої реакції середовища, $\text{pH} < 7$. Вираз константи гідролізу показує: чим слабкішою є основа (або чим менше значення $K_{\text{дис.осн}}$), тим більша константа гідролізу і тим сильніше гідролізується сіль*

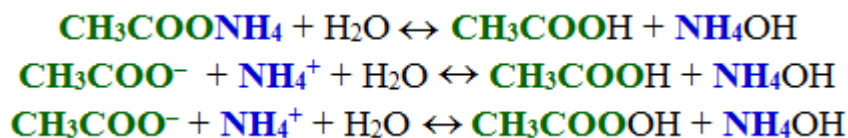
$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}} \quad (10.17)$$

10.2.3 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ ЗА КАТІОНОМ І АНІОНОМ

Третій тип гідролізу – це гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами, який відбувається одночасно за катіоном і за аніоном. Гідроліз третього типу протікає досить повно, а іноді й необоротно, оскільки внаслідок нього утворюються дві малодисоційовані, леткі чи малорозчинні сполуки. Реакція середовища в розчині солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами, найчастіше буває нейтральною ($\text{pH} = 7$), але може бути слабкокислою ($\text{pH} \leq 7$) чи слабколужною ($\text{pH} \geq 7$).

Розглянемо кожний з таких випадків.

Гідроліз ацетату амонію $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – солі, утвореною слабкою основою (NH_4OH) і слабкою кислотою (CH_3COOH) – проходить одночасно за катіоном NH_4^+ і аніоном CH_3COO^- відповідно до рівняння:



Гідроліз амоній ацетату приводить до утворення слабкої кислоти CH_3COOH і слабкої основи NH_4OH . Для того, щоб зробити висновок про рН розчину солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, необхідно порівняти сили обох слабких електролітів за їх константами дисоціації:

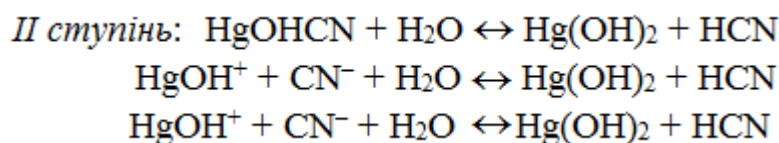
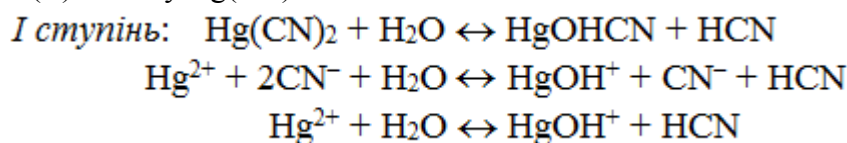
$$K_{\text{дис.}\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Обидві константи практично однакові, тому розчин солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ має нейтральну реакцію середовища, $\text{pH} = 7$.

Для цього типу солей константа гідролізу ураховує константи дисоціації як кислоти, так і основи:

$$K_{\text{гдр.}\text{CH}_3\text{COONH}_4} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.}\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}}}$$

Прикладом другого випадку, при якому розчин набуває слабкокислого середовища, є гідроліз меркурій (II) ціаніду $\text{Hg}(\text{CN})_2$:



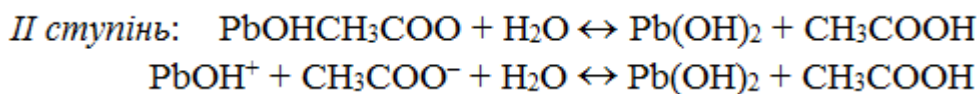
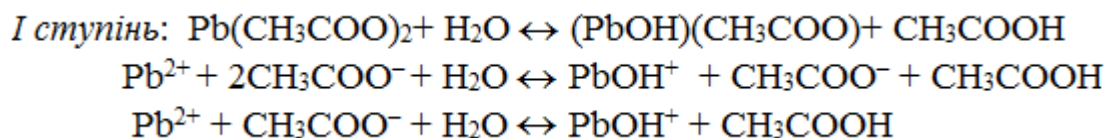
Необхідно уточнити, що на практиці основа $\text{Hg}(\text{OH})_2$ дуже швидко розкладається на HgO і H_2O , але в наведеному прикладі це не показано.

Порівняємо константи дисоціації відповідних електролітів:

$$K_{\text{дис.}\text{Hg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-11}, \quad K_{\text{дис.}\text{HgOH}^+} = 3,6 \cdot 10^{-14}, \quad K_{\text{дис.}\text{HCN}} = 5 \cdot 10^{-10}.$$

Величина $K_{\text{дис.}\text{HCN}}$ на порядок перебільшує $K_{\text{дис.}\text{Hg}(\text{OH})_2}$, а це свідчить, що основа $\text{Hg}(\text{OH})_2$ по силі електроліту слабкіша, ніж електроліт HCN . З цієї причини гідроліз за катіоном певною мірою переважає над гідролізом за аніоном, зв'язування іонів OH^- відбувається значніше, тому реакція середовища – слабкокисло і $\text{pH} \leq 7$.

Слабколужне середовище може утворюватися, наприклад, при гідролізі солі плюмбум (II) ацетату $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



Для визначення рН порівняємо константи дисоціації відповідних електролітів:

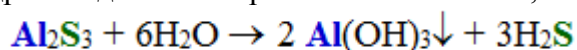
$$K_{\text{PbOH}^+} = 9,6 \cdot 10^{-4}; \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Оскільки кислота є значно слабшим електролітом ніж основа, то реакція середовища у розчині солі $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ слабколужна, $\text{pH} \geq 7$.

На підставі розглянутих прикладів III типу гідролізу солей можна зробити загальний висновок: Сіль, утворена слабкою основою та слабкою кислотою, гідролізується одночасно за катіоном і за аніоном, при цьому продуктами є слабка основа (або основна сіль) і слабка кислота (або кисла сіль). Реакція середовища у розчині може бути: 1) нейтральною ($pH = 7$), якщо слабкі основа і кислота мають близькі значення констант дисоціації ($K_{\text{дис.кислоти}} \approx K_{\text{дис.основи}}$); 2) слабкокислою ($pH \leq 7$), якщо основа є слабкішим електролітом у порівнянні з кислотою ($K_{\text{дис.кислоти}} > K_{\text{дис.основи}}$); 3) слабколужною ($pH \geq 7$), якщо кислота є слабкішим електролітом, ніж основа ($K_{\text{дис.кислоти}} < K_{\text{дис.основи}}$). Константа гідролізу визначається константами дисоціації як слабкої кислоти, так і слабкої основи:

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кислоти}} \cdot K_{\text{дис.основи}}} \quad (10.18)$$

Деякі солі, що утворені дуже слабкими кислотами і дуже слабкими основами, гідролізуються не ступінчасто, а одразу піддаються повному необоротному гідролізу. Наприклад, алюміній сульфід, утворений слабкою амфотерною основою $\text{Al}(\text{OH})_3$ і слабкою сульфідною кислотою H_2S , гідролізується майже миттєво навіть у невеликій кількості води, причому, гідроліз одночасно протікає і за катіоном, і за аніоном:



Кількісною мірою гідролізу, крім константи гідролізу, може бути й інша характеристика – ступінь гідролізу h .

Ступінь гідролізу h – це відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації:

$$h = C_{\text{гiдр}} / C_{\text{заг}} \quad (10.19)$$

Для дуже розведених розчинів солей виконується залежність, аналогічна рівнянню Оствальда, яка пов'язує ступінь гідролізу з концентрацією солі та константою гідролізу:

$$K_{\text{гiдр}} = Ch^2 \quad \text{і} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гiдр}}}{C}} \quad (10.20)$$

В повсякденній практиці слід пам'ятати, що розчини багатьох солей можуть мати значення pH , відмінні від 7, а це визначає особливості перебігу тих чи інших хімічних реакцій і, зокрема, агресивність середовища при корозійних процесах. Крім того, необхідно знати засоби, за допомогою яких гідроліз може посилюватися чи пригнічуватися.

10.6.4 ЗМІЩЕННЯ ГІДРОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ

Як вже неодноразово підкреслювалося, у більшості випадків гідроліз проходить оборотно, тому в розчинах солей, що гідролізуються, встановлюється гідролітична рівновага, яка при незмінних умовах може тривати будь-який час. Однак при дії зовнішніх чинників рівновага може зміщуватися або вправо (посилення гідролізу), або навпаки – вліво (послаблення чи навіть повне гальмування гідролізу).

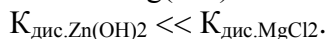
Розглянемо чинники, що впливають на ступінь гідролізу h і зміщення гідролітичної рівноваги.

I. Природа солі: чим слабкіша кислота, аніон якої входить до складу солі, тим повніше відбувається гідроліз; чим слабкішою є основа, катіон якої входить до складу солі, тим більшою є величина ступеню гідролізу h . Наприклад, з двох солей KClO і KCN , які гідролізуються за аніоном, за однакових умов більшою мірою піддається гідролізу KCN , оскільки кислота HCN слабкіша за HClO , що видно з порівняння констант дисоціації відповідних кислот:

$$K_{\text{дис. HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}, \quad K_{\text{дис. HClO}} = 5 \cdot 10^{-8}.$$

А з двох солей, що гідролізуються за катіоном, більшою мірою піддається гідролізу сіль, утворена слабкішою основою. Так, серед MgCl_2 і ZnCl_2 за однакових умов

(концентрація розчину, температура) сильніше гідролізується ZnCl_2 , тому що основа $\text{Zn}(\text{OH})_2$ дисоціює значно менше, ніж основа $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



2. *Концентрація солі.* Ця характеристика безпосередньо зв'язана з кількістю води в розчині. Більш розведені розчини містять води набагато більше, ніж у концентровані. А згідно з принципом Ле Шательє збільшення кількості води (розведення розчину) зміщує гідролітичну рівновагу вправо. Звідси випливає загальний висновок: *при розведенні розчину гідроліз солей посилюється і ступінь гідролізу h зростає, а при концентруванні – гідроліз послаблюється.*

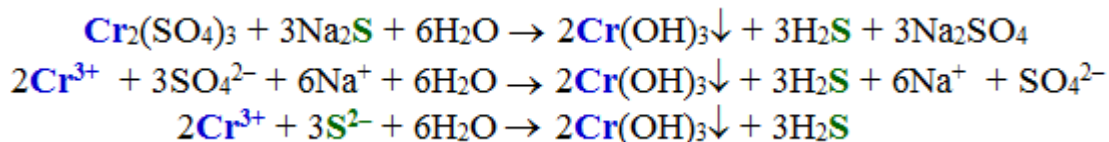
3. *Температура.* Оскільки реакція гідролізу належить до ендотермічних процесів, то *підвищення температури зміщує гідролітичну рівновагу вправо і ступінь гідролізу зростає.*

4. *Змінення реакції середовища шляхом додавання до розчину солі сильної кислоти ($+\text{H}^+$) чи лугу ($+\text{OH}^-$).* При гідролізі за аніоном, в результаті якого відбувається накопичення у розчині незв'язаних іонів OH^- , додавання лугу відповідно до принципу Ле Шательє зміщує гідролітичну рівновагу вліво і гідроліз пригнічується. А підкислення розчину такої солі (введення додаткових іонів H^+) зв'яже вільні гідроксильні іони в малодисоційовану сполуку ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) і зміщує гідролітичну рівновагу вправо, посилюючи перебіг гідролізу. Наприклад, якщо розчин солі Na_2CO_3 , що створює лужну реакцію середовища за рахунок незв'язаних іонів OH^- , підкислити, то гідроліз посилюється, а якщо долити трохи лугу – послаблюється.

Для солей, які гідролізуються за катіоном і створюють в розчині кисле середовище, справедливою є зворотна залежність: підкислення пригнічує гідроліз, а додавання лугу – посилює.

5. *Додавання інших солей.* Якщо до розчину солі, що гідролізується, долити розчин іншої солі, гідроліз якої відбувається за тим же типом і створює таке ж середовище (кислотне чи лужне), то спостерігається взаємне пригнічування гідролізу, оскільки обидві солі збільшують концентрацію однакових продуктів реакції (H^+ чи OH^-), а це призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вліво у бік зворотної реакції.

А при зливанні розчинів двох солей, які гідролізуються за різними типами (тобто гідроліз однієї солі сприяє накопиченню надлишку іонів H^+ , а гідроліз другої – надлишку іонів OH^-), відбувається взаємне посилення гідролізу. Зміщення гідролітичної рівноваги вправо, у бік прямої реакції, особливо помітно в достатньо розведених розчинах – в цьому випадку відбувається **сумісний необоротний гідроліз**, який, як правило, не обмежується першою стадією, а відбувається повністю, до утворенні кінцевих продуктів. Наприклад, при змішуванні розведеного розчину хром (III) сульфату $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, який гідролізується за катіоном (Cr^{3+}), і натрій сульфідом Na_2S , гідроліз якого відбувається за аніоном (S^{2-}), починається сумісний необоротний гідроліз обох солей, причому і катіон, і аніон гідролізуються до кінця, тому в рівнянні реакції сумісного необоротного гідролізу ставлять стрілку (\rightarrow):



Як видно з рівнянь гідролізу, іони H^+ і OH^- сполучаються у міцні недисоційовані сполуки (осад $\text{Cr}(\text{OH})_3$ і летка речовина H_2S), тому реакція середовища нейтральна і $\text{pH} = 7$.

Гідроліз відіграє важливу роль при здійсненні багатьох процесів. Наприклад, вилучення солей феруму з води методом аерації при очищенні питної води. При насиченні води киснем ферум (II) гідрогенкарбонат, що міститься у воді, окиснюється до солі феруму (III), який сильніше піддається гідролізу. У результаті відбувається повний гідроліз і залізо відокремлюється у вигляді осаду ферум (III) гідроксиду. На цьому

засновано й застосування солей алюмінію в якості коагулянтів при очищенні питної води. Солі алюмінію в присутності гідрогенкарбонат-іонів повністю гідролізуються, утворюючи драглистий осад алюміній гідроксиду, який при коагуляції захвачує в осад ще й інші домішки.

10.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 10.1. Написати молекулярні та іонно-молекулярні рівняння реакцій (для тих випадків, коли вони відбуваються) при зливанні розчинів таких речовин:

а) калій сульфід і хлоридної кислоти; б) аргентум нітрату і калій ортофосфату; в) купрум (II) гідроксиду і нітратної кислоти; г) натрій гідрогенкарбонату і сульфатної кислоти; д) барій гідроксиду і натрій гідроксиду.

Розв'язок. При виконанні подібних завдань необхідно дотримуватися наступного алгоритму.

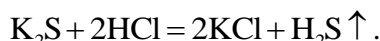
1. Спрогнозувати склад очікуваних продуктів реакції обміну з урахуванням перебігу необоротної взаємодії між вихідними реагентами (випадіння осаду, виділення газу чи утворення малодисоційованої сполуки) і зробити висновок про можливість або неможливість протікання хімічної реакції.

2. При принциповій можливості протікання реакції записати молекулярне рівняння, розставити необхідні коефіцієнти.

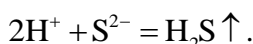
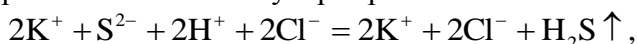
3. На основі молекулярного рівняння скласти повне іонно-молекулярне рівняння реакції, в якому формули сильних електролітів записувати у вигляді іонів, а неелектролітів, осаду і газу – в молекулярному.

4. Записати скорочене іонне рівняння, попередньо скоротивши зліва і справа формули одних і тих самих іонів і залишивши тільки формули тих іонів і молекул, які брали участь у хімічній взаємодії.

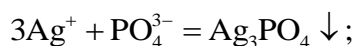
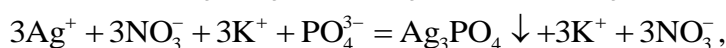
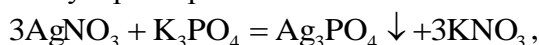
а) Молекулярне рівняння, що відображає взаємодію між калій сульфідом і хлоридною (соляною) кислотою, має вигляд:



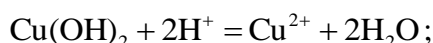
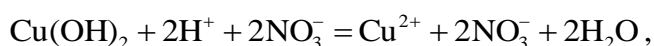
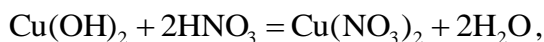
Складаємо повне і скорочене іонно-молекулярні рівняння:



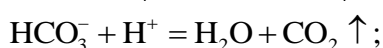
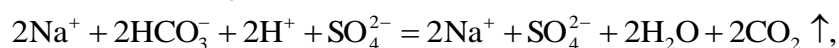
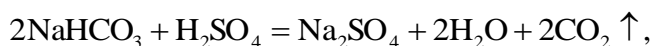
б) Реакція у розчині між аргентум нітратом і калій ортофосфатом проходить відповідно до молекулярного та іонно-молекулярних рівнянь:



в) Взаємодія при зливанні розчинів купрум (II) гідроксиду і нітратної кислоти проходить згідно з такими рівняннями:



г) Реакція при змішуванні розчинів натрій гідрогенкарбонату і сульфатної кислоти проходить за рівняннями:



д) Якщо уявити можливість перебігу реакції між двома сильними електролітами BaCl_2 і NaOH , то її продуктами були б речовини $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і NaCl . Але вони теж є сильними електролітами, тобто перебувають у розчині у вигляді іонів. Отже, не виконується умова необоротності, тому взаємодія між BaCl_2 і NaOH не відбувається.

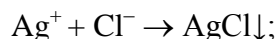
Приклад 10.2. Які з вказаних пар іонів можуть одночасно знаходитися в розчині: а) Na^+ і PO_4^{3-} ; б) Na^+ і OH^- ; в) Ag^+ і Cl^- ; г) Cu^{2+} і S^{2-} ?

Розв'язок. Одночасно знаходиться в розчині можуть лише такі іони, що не вступають у взаємодію один з одним, тобто разом утворюють сильні електроліти: сильні основи та кислоти, розчинні у воді солі.

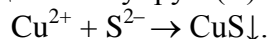
а) пара іонів Na^+ і PO_4^{3-} є складовими розчинної у воді солі (Na_3PO_4), яка є сильним електролітом і повністю розпадається на іони; отже, задані іони можуть одночасно знаходитися в розчині, не вступаючи у взаємодію;

б) іони Na^+ і OH^- відповідають сильній основі (лугу NaOH), тому вони також можуть одночасно існувати в розчині;

в) іони Ag^+ і Cl^- не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинну сіль згідно із схемою:



г) іони Cu^{2+} і S^{2-} теж не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинний у воді осад – сіль купрум (II) сульфід:

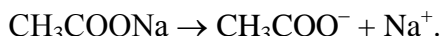


Приклад 10.3. Як буде зміщуватися рівновага у розчині оцтової кислоти при додаванні до нього солі CH_3COONa ?

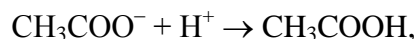
Розв'язок. Оцтова кислота, яка є слабким електролітом, частково дисоціює на йони за рівнянням:



Якщо до її розчину додати сильний електроліт – сіль CH_3COONa , то внаслідок майже повної дисоціації цієї солі зв'яляється велика кількість іонів CH_3COO^- :



Ацетат-аніони будуть утворювати з катіонами H^+ недисоційовані молекули слабкої ацетатної (оцтової) кислоти:



тобто концентрація оцтової кислоти буде зростати. А з підвищенням концентрації ступінь дисоціації зменшується, тому рівновага процесу дисоціації вихідної кислоти CH_3COOH зміститься у напрямку зворотної реакції.

Приклад 10.4. Розрахувати рН розчину натрій гідроксиду NaOH концентрації 0,001 моль/л.

Розв'язок. Натрій гідроксид – це луг, сильний електроліт, тому в розведених розчинах дисоціює повністю (необоротно):



Як впливає з рівняння дисоціації, концентрація гідроксильних іонів дорівнює концентрації NaOH , тобто

$$[\text{OH}^-] = C_M(\text{NaOH}) = 0,001 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Гідроксильний показник pOH , який визначається від'ємним логарифмом концентрації іонів OH^- , пов'язаний з водневим показником співвідношенням

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

звідки

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Однак, $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-3} = 3$, тому

$$\text{pH} = 14 - 3 = 11.$$

Величина водневого показнику ($\text{pH} = 11$) вказує на сильнолужне середовище.

Приклад 10.5. Обчислити ступінь дисоціації і рН розчину ацетатної (оцтової) кислоти концентрації 0,1 М, якщо константа дисоціації $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок. Оцтова кислота належить до слабких електролітів, дисоціює частково:



тому для неї концентрація іонів гідрогену визначається добутком ступеня дисоціації на загальну концентрацію кислоти

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}},$$

а ступінь дисоціації обчислюється згідно із законом розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

Тоді концентрація іонів гідрогену:

$$[\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Відповідно до рівняння (10.6) водневий показник рН визначається від'ємним логарифмом концентрації іонів H^+ :

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,34 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 1,34 = 3 - 0,13 = 2,87.$$

Приклад 10.6. Чому дорівнює рН розчину, у 500 мл якого міститься 1 г NaOH?

Розв'язок. Натрій гідроксид є сильним електролітом, який у розведених розчинах піддається повній дисоціації:



Тому концентрація іонів OH^- дорівнює молярній концентрації NaOH:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = m / M \cdot V = 1 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Тоді значення гідроксильного показника рОН:

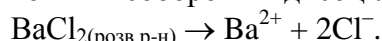
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,05 = 1,3,$$

а водневий показник:

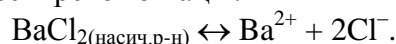
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7.$$

Приклад 10.7. Як буде зміщуватися рівновага у насиченому розчині BaCl_2 при додаванні хлоридної (соляної) кислоти?

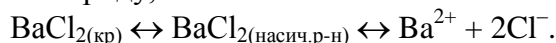
Розв'язок. Барій хлорид – добре розчинна сіль, сильний електроліт, тому у розведених розчинах піддається практично повній необоротній дисоціації:



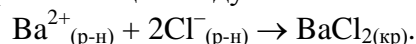
Але насичений розчин є концентрованим, тому поряд з процесом дисоціації відбувається і зворотний процес – рекомбінація:



В насиченому розчині розчинена сіль перебуває у стані динамічної рівноваги з осадом – кристалами барій хлориду, тобто:

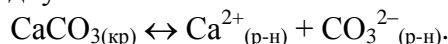


При додаванні в цю систему сильного електроліту – соляної кислоти, яка дисоціює повністю ($\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) концентрація іонів Cl^- різко зростає. Згідно з принципом Ле Шательє збільшення концентрації іонів Cl^- зміщує рівновагу дисоціації солі BaCl_2 вліво, внаслідок чого починається кристалізація осаду:



Приклад 10.8. Визначити розчинність CaCO_3 , якщо добуток розчинності для цієї солі дорівнює $D_{\text{р}}\text{CaCO}_3 = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Розв'язок. Розчинення солі відбувається за схемою:



Із рівняння випливає, що у насиченому розчині концентрації іонів дорівнюють молярній концентрації солі у насиченому розчині:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CaCO}_3(\text{p-н})].$$

А саме молярна концентрація солі у її насиченому розчині і уявляє собою розчинність цієї солі. Запишемо вираз добутку розчинності:

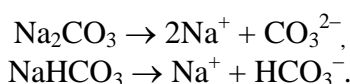
$$DP_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9},$$

звідки розчинність CaCO_3 :

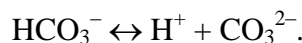
$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{DP} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Приклад 10.9. Як буде поводити себе карбонатний буферний розчин при додаванні до нього невеликої кількості луку NaOH або розчину кислоти HCl ?

Розв'язок. Карбонатний буферний розчин містить суміш двох солей – натрій карбонату Na_2CO_3 і натрій гідрокарбонату NaHCO_3 . Обидві солі є сильними електролітами, тому дисоціюють повністю:

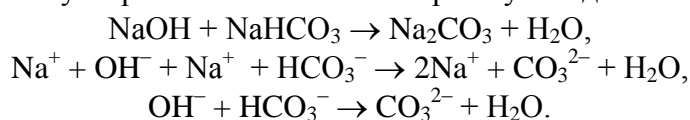


Але аніон HCO_3^- з позицій теорії електролітичної дисоціації можна розглядати як слабку кислоту ($K_{\text{дис.к-ти}} \text{HCO}_3^- = 4,7 \cdot 10^{-11}$), що дисоціює з утворенням невеликої кількості іонів гідрогену:

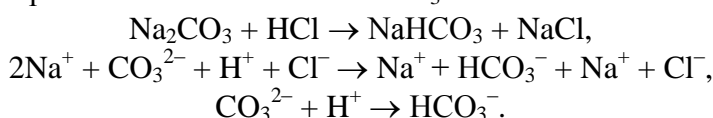


Отже, буферний розчин містить слабку кислоту HCO_3^- та її сіль CO_3^{2-} .

При додаванні до карбонатного буферу невеликої кількості луку NaOH рН розчину майже не змінюється, тому що в реакцію вступає слабка кислота буферу і зв'язує гідроксильні іони OH^- з утворенням слабого електроліту – води:



При додаванні до буферного розчину сильної кислоти HCl відбувається її взаємодія з сіллю буферу і утворюється слабка кислота HCO_3^- :

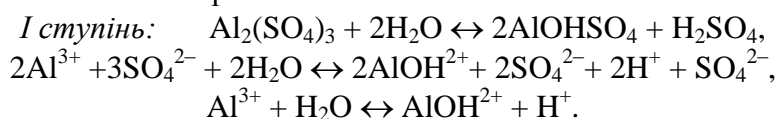


Внаслідок цього сильна кислота HCl заміщується еквівалентною кількістю слабкої кислоти HCO_3^- , тому концентрація іонів H^+ майже не збільшується і рН практично не змінюється.

Приклад 10.10. Скласти рівняння реакцій гідролізу солей а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; б) Na_2SO_3 ; в) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ у молекулярній та іонно-молекулярній формах, вказати реакцію середовища у розчині та зазначити способи посилення гідролізу для солей Na_2SO_3 і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

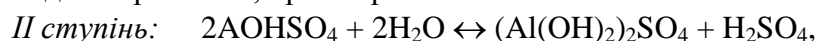
Розв'язок. Для складання рівнянь гідролізу необхідно спочатку встановити складові частини кожної солі і залежно від їх природи визначити тип гідролізу.

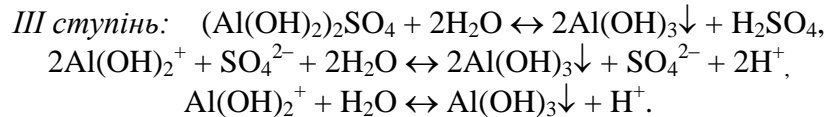
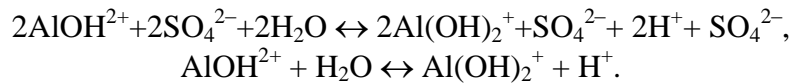
а) Алюміній сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сіль, утворена слабкою основою та сильною кислотою, гідролізується у три стадії за катіоном (Al^{3+}), який належить слабкій основі. Слід підкреслити, що за звичайних умов гідроліз обмежується тільки першою стадією, а друга, тим паче третя, майже не спостерігається.



Як видно зі скороченого іонного рівняння, внаслідок гідролізу в розчині з'являється надлишок іонів H^+ , що зумовлює кислу реакцію середовища $\text{pH} < 7$.

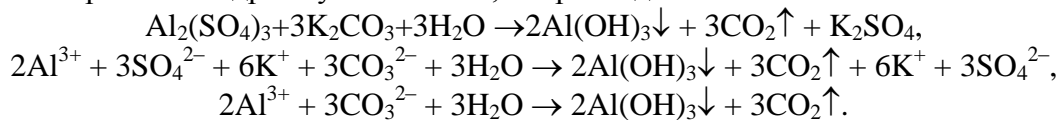
Друга і третя ступені гідролізу алюміній сульфату можуть проходити тільки у надзвичайно розведених розчинах, при нагріванні:



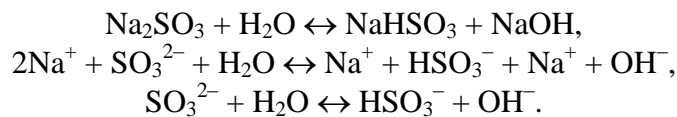


Для посилення гідролізу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ застосовують такі заходи:

- розведення розчину шляхом додавання води, що призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вправо;
- додавання лугів, які будуть зв'язувати іони H^+ , утворені внаслідок гідролізу, що теж спричиняє зміщення гідролітичної рівноваги;
- підвищення температури – згідно з принципом Ле Шательє гідроліз, який належить до ендотермічних реакцій, буде посилюватися;
- додавання розчину іншої солі, яка гідролізується за протилежним типом (Na_2CO_3 , Na_2S , NaCN , CH_3COONa тощо) і дає лужну реакцію середовища, це призводить до необоротності гідролізу обох солей, наприклад:

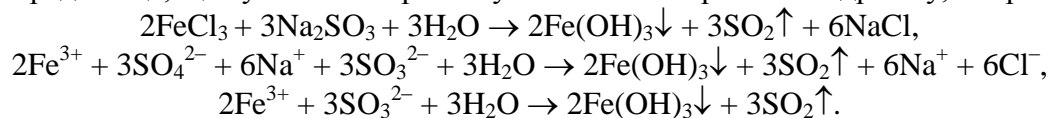


б) Na_2SO_3 – сіль, утворена катіоном сильної основи (NaOH) та аніоном слабкої кислоти (H_2SO_3), гідроліз відбувається за аніоном – переважно за першим ступенем. Внаслідок цього утворюється слабка кислота (гідросульфит-аніон HSO_3^-) і накопичуються іони OH^- , які забезпечують лужну реакцію середовища, $\text{pH} > 7$.

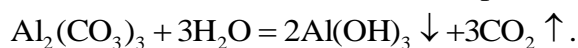


Посилити гідроліз Na_2SO_3 можна за допомогою таких заходів:

- розведення розчину при додаванні води, що призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вправо;
- підвищення температури;
- додавання невеликої кількості сильної кислоти, яка буде зв'язувати іони OH^- , зміщуючи гідролітичну рівновагу вправо;
- додавання розчину іншої солі, яка гідролізується за протилежним типом (тобто за катіоном: NH_4Cl , ZnSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і т.і.) і дає кислотну реакцію середовища, що зумовлює перебіг сумісного необоротного гідролізу, наприклад:



в) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$ – сіль, утворена катіоном слабкої основи $\text{Al}(\text{OH})_3$ та аніоном слабкої кислоти H_2CO_3 , тому гідролізується одночасно як за катіоном, так і за аніоном, причому одразу за всіма ступенями, повністю. Завдяки зв'язуванню іонів H^+ і OH^- у недисоційовану сполуку H_2O , а також утворенню осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ і газу CO_2 , гідроліз солі $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$ відбувається необоротно. Реакція середовища нейтральна, $\text{pH} \approx 7$.



10.8 ВИСНОВКИ

Реакції іонного обміну в розчинах відбуваються тільки у тому випадку, якщо внаслідок їх взаємодії утворюється осад, летка сполука або слабкий електроліт, що зумовлює зміщення рівноваги у бік прямої реакції. У розчинах слабких, а також

малорозчинних електролітів встановлюється динамічна рівновага, стан якої залежить від певних чинників і зміщується відповідно до принципу Ле Шательє при введенні у розчин однойменних іонів: у розчині слабого електроліту зменшується його ступінь дисоціації, а в розчині малорозчинної сполуки – зменшується його розчинність.

Реакція, що відповідає рівнянню $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, називається автопротолизом води, під час якого одна молекула води відщеплює іон H^+ (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням H_3O^+ , – роль основи.

Добуток концентрацій іонів гідрогену і гідроксильних іонів ($[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$) у водних розчинах називається іонним добутком води $K_{\text{H}_2\text{O}}$, який є сталою величиною за умов постійної температури.

Реакція середовища у розчині будь-якої речовини характеризується за допомогою водневого показника, який характеризує кислотність середовища і дорівнює від'ємному десятковому логарифму концентрації іонів гідрогену $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Водневий показник змінюється у певних межах залежно від реакції середовища у розчині: у нейтральному середовищі $\text{pH} = 7$, у кислому середовищі – $\text{pH} < 7$, у лужному – $\text{pH} > 7$. Точне значення pH розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини pH користуються індикаторами – хімічними сполуками, які дозволяють візуалізувати досягнення системою певного стану з відповідною величиною pH середовища.

Розчини з певною стійкою концентрацією іонів H^+ , яка практично не змінюється при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот, лугів або при розведенні чи концентруванні, називаються буферними. Буферні розчини бувають кислотними, які залежно від природи буферу підтримують певне значення pH в області $0 < \text{pH} < 7$, і основні ($7 < \text{pH} < 14$). Визначати pH буферного розчину можна на підставі рівняння Гендерсона-Гассельбаха. Величина, що характеризує здатність буферного розчину протидіяти зміні pH середовища і визначається кількістю еквівалентів сильної кислоти чи лугу, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його pH на одну одиницю, називається буферною ємністю.

Солі, до складу яких входить катіон слабої основи чи аніон слабої кислоти або обидва разом, у розведених розчинах піддаються гідролізу – оборотній взаємодії складових частин солі з водою, що приводить до утворення слабких електролітів (слабкої кислоти чи її кислої солі, слабої основи чи її основної солі) та, як правило, позначається на зміні реакції середовища і pH розчину. Солі, до складу яких входять катіони сильних основ і аніони сильних кислот, у реакцію гідролізу не вступають. Залежно від природи складових частин солі гідроліз поділяється на окремі типи. Кількісно здатність солей до гідролізу описується константою та ступенем гідролізу.

10.8 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

- 1 Що є умовою перебігу іонних реакцій у розчинах?
- 2 Наведіть приклади взаємодії між речовинами у водних розчинах, внаслідок якої утворюється: а) осад, б) летка сполука, в) слабкий електроліт. Напишіть рівняння реакцій у молекулярній та іонно-молекулярній формі.
- 3 Як впливає введення однойменних іонів у розчин слабого електроліту на ступінь його дисоціації?
- 4 В який бік зміщується рівновага у розведеному розчині: а) слабої кислоти CH_3COOH при введенні іонів H^+ чи CH_3COO^- ; б) слабої основи NH_4OH при введенні іонів OH^- і NH_4^+ ?
- 5 Що називається добутком розчинності? Запишіть вирази добутків розчинності для малорозчинних сполук: а) PbI_2 ; б) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; в) BaCrO_4 ; г) Ag_2SO_4 .

- 6 Проаналізуйте здатність води до дисоціації. Що називається автопротолізом води? Виведіть вираз іонного добутку води.
- 7 Що називається водневим показником і гідроксильним показником? В яких межах змінюється величина водневого показника у лужних, нейтральних і кислих середовищах?
- 8 Що називається індикатором. Наведіть приклади кислотно-основних індикаторів, зазначте змінення їх забарвлення залежно від реакції середовища.
- 9 Які розчини називаються буферними? На які типи вони поділяються, за якими ознаками? Наведіть приклади кислотних і основних буферів.
- 10 Розберіть механізм дії кислотного буферу при додаванні до нього невеликих кількостей лугу чи сильної кислоти.
- 11 Складіть рівняння реакцій, що пояснює механізм дії фосфатного буферного розчину, що містить суміш NaH_2PO_4 і Na_2HPO_4 , при додаванні невеликих кількостей кислоти чи лугу.
- 12 Складіть рівняння реакцій, що пояснюють механізм дії карбонатного буферного розчину, який містить суміш Na_2CO_3 і NaHCO_3 , при додаванні невеликих кількостей кислоти чи лугу.
- 13 Виведіть рівняння Гендерсона-Гассельбаха для розрахунку рН кислотного буферу.
- 14 Розберіть механізм дії основного буферу при додаванні до нього невеликих кількостей лугу чи сильної кислоти.
- 15 Що називається буферною ємністю?
- 16 Яку роль відіграють буферні розчини у живій природі, техніці та лабораторній практиці? Наведіть приклади.
- 17 Які солі та чому не підлягають гідролізу?
- 18 Охарактеризуйте особливості гідролізу за аніоном на прикладі солей NaCN і Na_3PO_4 . Яке рН середовища встановлюється у розчинах солей цього типу? Виведіть вираз константи гідролізу для першого типу солей (гідроліз за аніоном).
- 19 Охарактеризуйте особливості гідролізу за катіоном на прикладі солей NH_4NO_3 і ZnSO_4 . Яке рН середовища встановлюється у розчинах солей цього типу? Виведіть вираз константи гідролізу для другого типу солей (гідроліз за катіоном).
- 20 Охарактеризуйте особливості гідролізу, що проходить одночасно за катіоном і за аніоном, на прикладі солей $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Яке рН середовища встановлюється у розчинах солей цього типу? Виведіть вираз константи гідролізу для третього типу солей (гідроліз за катіоном і за аніоном).
- 21 Що називається ступенем гідролізу, який існує взаємозв'язок між ступенем і константою гідролізу.
- 22 Охарактеризуйте чинники, що здатні зміщувати гідролітичну рівновагу.