

## Тема 6 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІВІВ

- 1 Електроліти і неелектроліти
- 2 Теорія електролітичної дисоціації
  - 2.1 Ступінь дисоціації
  - 2.2 Константа дисоціації
  - 2.3 Закон розведення Оствальда
  - 2.4 Властивості кислот, основ, солей з позицій теорії електролітичної дисоціації
- 3 Теорія сильних електролітів
- 4 Іонообмінні реакції в розчинах електролітів
- 5 Зміщення рівноваги дисоціації
  - 5.1 Буферні розчини
  - 5.2 Добуток розчинності
- 6 Електролітична дисоціація води. Водневий показник
- 7 Гідроліз солей
  - 7.1 Гідроліз солей за аніоном
  - 7.2 Гідроліз солей за катіоном
  - 7.3 Гідроліз солей за катіоном і аніоном
  - 7.4 Зміщення гідролітичної рівноваги
- 8 Висновки
- 9 Питання для самоперевірки

### 6.1 ЕЛЕКТРОЛІТИ І НЕЕЛЕКТРОЛІТИ

За електропровідністю та особливостями передачі електричного струму речовини поділяються на **провідники першого роду** (метали та їх сплави), в яких електрика переноситься за рахунок переміщення електронів, і **провідники другого роду**, де електрика передається за допомогою іонів (рис. 6.1).

Речовини, які не проводять електричний струм ні у розплавленому, ні у розчиненому стані, називаються **неелектролітами**.



Рисунок 6.1 – Неелектроліти, в яких відсутні переносники електричного струму (як приклад – дистильована  $H_2O$  і кристалічний  $NaCl$ ) і провідники другого роду – електроліти, в яких переносниками електричних зарядів є іони (водний розчин натрій хлориду – за рахунок іонів  $Na^+$  і  $Cl^-$ )

До неелектролітів належать речовини з ковалентними неполярними чи малополярними зв'язками: сахароза, бензен, етанол. Для розчинів неелектролітів характерні колігативні властивості, які лінійно залежать від концентрації розчиненої речовини і не залежать від її хімічної природи.

Провідники другого роду – це електроліти.

**Електроліти** – це речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм.

Електроліти при розчиненні або розплавленні утворюють іони, рух яких і зумовлює їх електропровідність.

Залежно від механізму виникнення іонів електроліти умовно поділяються на дві групи: істинні та потенційні.

**1. Істинні електроліти** – це речовини з іонним зв'язком, які в розчинах і розплавах проводять електричний струм, а в твердому стані утворюють іонну кристалічну решітку і не мають електропровідності (рис. 6.1).

**Істинні електроліти** (або власно електроліти) – це речовини з іонною кристалічною решіткою, які розпадаються на іони при розплавленні або при розчиненні.

Виникнення іонів пояснюється послабленням, а потім і розривом хімічних зв'язків, (що спричиняє руйнування кристалічної решітки) під дією полярних молекул розчинника чи нагрівання. У процесі розчинення у воді (або в інших полярних розчинниках) молекули розчинника витягують у першу чергу менші за розмірами позитивно заряджені іони що, призводить до випадіння з решітки й негативно заряджених іонів. У розчині обидва види іонів піддаються гідратації (рис. 6.2).

Процес розпаду істинного електроліту на іони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається **електролітичною дисоціацією**.

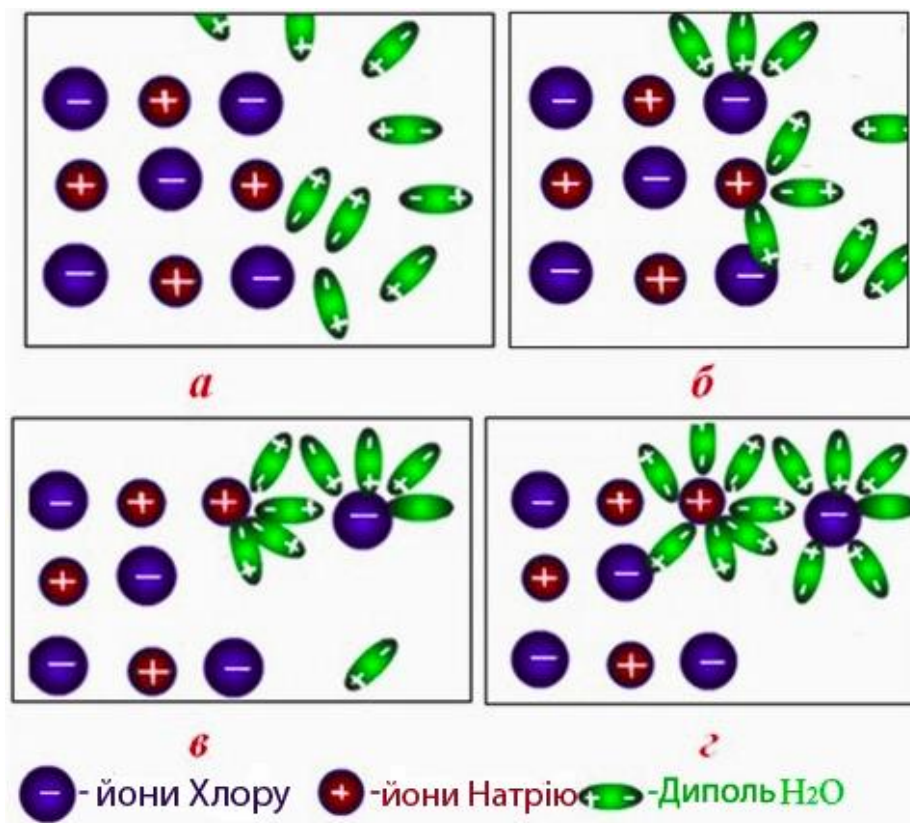


Рисунок 6.2 – Механізм утворення іонів при розчиненні у воді істинного електроліту ( $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ )

2. **Потенційні електроліти.** До них належать речовини з полярним ковалентним зв'язком: більшість кислот, деякі основи (водні розчини амоніаку  $\text{NH}_3$ , гідразину  $\text{N}_2\text{H}_4$ , органічних амінів тощо).

**Потенційні електроліти** – це речовини з молекулярною кристалічною решіткою, які в твердому і розплавленому стані не проводять електричного струму, але здатні утворювати іони при взаємодії їх молекул з полярними розчинниками.

Механізм виникнення іонів у потенціальних електролітах має свої особливості (рис. 6.3). Внаслідок диполь-дипольної взаємодії між полярною молекулою електроліту і диполями розчинника, полярні ковалентні зв'язки спочатку поляризуються ще сильніше, а потім і розриваються, утворюючи іони, які поступово сольватуються.

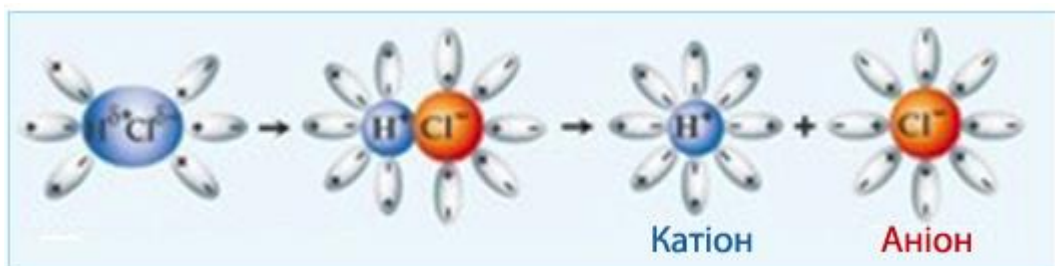


Рисунок 6.3 – Механізм утворення іонів внаслідок іонізації полярної молекули потенційного електроліту ( $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ) під впливом полярних молекул води і утворення гідратованих позитивно і негативно заряджених іонів ( $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )

Отже, відносно процесу утворення іонів потенційними електролітами термін «дисоціація» використовується умовно. По суті відбувається процес іонізації.

**Іонізація** – утворення іонів із полярної молекули потенційного електроліту під дією диполів розчинника.

Однак надалі для спрощення ми будемо вживати термін «дисоціація» відносно обох випадків.

## 6.2 ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Сучасна теорія електролітичної дисоціації складалася на основі гіпотези Арреніуса про розщеплення молекул на іони, гідратної теорії Менделєєва, яка стверджувала, що розчинена речовина обов'язково вступає у хімічну взаємодію з молекулами розчинника, і робіт Каблукова, присвячених сольватації іонів.

*Теорія електролітичної дисоціації містить декілька положень.*

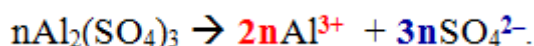
1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладом на позитивно і негативно заряджені іони, які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода). Для запису в загальному вигляді рівняння електролітичної дисоціації, яка відбувається у водному розчині, символами Kt і An позначають відповідно *позитивно заряджений іон (катіон)* і *негативно заряджений іон (аніон)*, а індексами  $x$  і  $y$  – кількості іонів кожного знака. З урахуванням процесу гідратації, внаслідок якої утворюється гідрат катіона з  $n$  молекулами води і гідрат аніона з  $m$  молекулами води, повне рівняння електролітичної дисоціації записують так:



але частіше користуються спрощеним рівнянням дисоціації, не враховуючи процесу гідратації:



При цьому сумарний заряд аніонів за абсолютною величиною дорівнює сумарному заряду катіонів, тому електроліт в цілому електронейтральний. Наприклад, при дисоціації алюміній сульфату сумарний заряд аніонів дорівнює  $-6n$ , а сумарний заряд катіонів  $+6n$ :



Властивості іонів відрізняються від властивостей атомів, з яких вони утворилися. Наприклад, металічний Na взаємодіє з водою із виділенням водню, а іони  $\text{Na}^+$  на воду не діють. Атоми Cl утворюють двохатомні молекули  $\text{Cl}_2$ , які мають різкий запах та отруйні властивості, а іони  $\text{Cl}^-$  зовсім нешкідливі і позбавлені запаху. У загальному випадку іони найчастіше мають повністю заповнений електронами зовнішній енергетичний рівень і тому перебувають у більш стійкому енергетичному стані, ніж нейтральні атоми. Вони можуть бути однозарядними і багатозарядними, складатися з одного атома ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) чи з декількох ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Багато іонів мають забарвлення, наприклад,  $\text{MnO}_4^-$  рожево-фіолетового кольору,  $\text{MnO}_4^{2-}$  – зеленого,  $\text{CrO}_4^{2-}$  – жовтого,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – жовтогарячого.

Сольватовані іони перебувають у стані неупорядкованого теплового руху і переміщуються у розчині за різними напрямками.

2. При пропусканні електричного струму через розчин чи розплав електроліту іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені переміщуються до катода (саме тому вони одержали назву *катіон*), а негативно заряджені – до анода, тому вони називаються *аніон* (рис. 6.4).

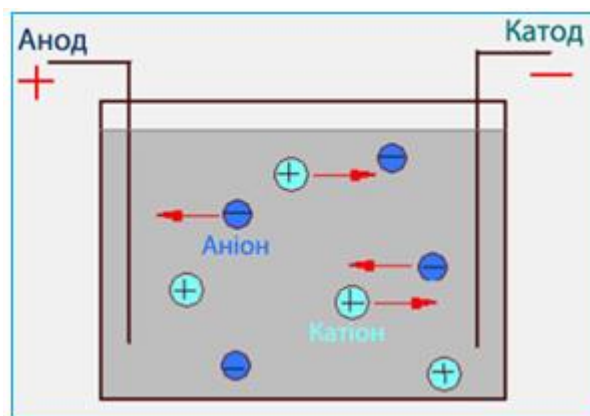


Рисунок 6.4 – Напрямок руху позитивно і негативно заряджених іонів в електричному полі

3. Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпадом молекул на іони відбувається зворотний процес – *сполучення іонів у молекули* – **асоціація**, або **рекомбінація**.
4. Електрична провідність і колігативні (загальні) властивості розчинів електролітів пропорційні загальній концентрації молекул та іонів.
5. Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

### 6.2.1 СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Різні речовини дисоціюють неоднаково, але і одна і та сама сполука може піддаватися дисоціації по-різному залежно від умов. Для оцінювання та порівняння міри розкладу речовин на іони користуються величиною ступеня дисоціації.

**Ступінь дисоціації  $\alpha$**  – це відношення концентрації електроліту, що розпався на іони, до його загальної концентрації у розчині:

$$\alpha = C_{\text{дис}}/C_{\text{заг}}, \quad (6.1)$$

де  $C_{\text{дис}}$  і  $C_{\text{заг}}$  – відповідно молярна концентрація продисоційованого електроліту і загальна концентрація, моль/л. Зважаючи на те, що молярна концентрація визначається відношенням кількості речовини  $\nu$  до об'єму розчину ( $C = \nu/V$ ), то за умов постійного об'єму рівняння (6.1) набуває вигляду:

$$\alpha = \nu_{\text{дис}}/\nu_{\text{заг}}. \quad (6.2)$$

Оскільки здатність речовин до дисоціації залежить від багатьох умов, то і ступінь дисоціації є функцією багатьох перемінних, тому на величину  $\alpha$  впливають різні чинники.

#### *Чинники, що впливають на величину ступеня дисоціації $\alpha$ .*

1. *Природа речовин.* Залежно від здатності електроліту до дисоціації і, як наслідок, від величини ступеню дисоціації в розведених розчинах, всі електроліти поділяють на окремі групи: сильні, середньої сили і слабкі. (рис. 6.5).





Рисунок 6.5 – Залежність сили електроліту від природи речовин

- **Сильні електроліти** – це ті, для яких ступінь дисоціації у розведених розчинах має достатньо високі значення ( $\alpha > 0,3$  або у відсотках:  $\alpha > 30\%$ ), що пояснюється майже повною дисоціацією. З цієї причини в рівняннях дисоціації сильних електролітів замість знака оборотності ( $\Leftrightarrow$ ) ставлять стрілку ( $\rightarrow$ ), наприклад:  $\text{HI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$ .

До сильних електролітів належать: більшість солей; сильні кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  тощо); гідроксиди лужних ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ) і лужноземельних металів ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ); деякі комплексні основи, наприклад,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . Крім того, сильними електролітами є також розчини над осадами малорозчинних солей з іонною кристалічною решіткою. Незважаючи на погану розчинність таких солей, їх кристалічні решітки під дією диполів води піддаються частковому руйнуванню, внаслідок чого у розчині виникає невелика кількість іонів, які зумовлюють електричну провідність розчинів і, отже, належність цих солей до групи сильних електролітів. Однак при оцінюванні сили конкретного електроліту завжди слід пам'ятати, що його здатність розпадатися на іони реалізується виключно в розчинах чи розплавах, а у твердому стані електрична провідність відсутня і процес дисоціації не відбувається.

- **Електроліти середньої сили**, для яких у розведених розчинах величина ступеня дисоціації коливається у межах  $0,02 < \alpha < 0,3$  (або  $2\% < \alpha < 30\%$ ).

Представниками цієї групи електролітів є: сульфитна  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ортофосфатна  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , арсенатна  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , мурашина  $\text{HCOOH}$  кислоти, деякі солі та основи, наприклад, гідроксид  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який в дуже розведених розчинах поводить себе як сильний електроліт, а при збільшенні концентрації – як електроліт середньої сили.

- **Слабкі електроліти**, які навіть у розведених розчинах дисоціюють дуже незначною мірою та мають невисокі значення ступеня дисоціації ( $\alpha < 0,02$  або  $\alpha < 2\%$ ).

До них належать більшість органічних кислот і основ, слабкі неорганічні кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}$ ); основа  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (або  $\text{NH}_4\text{OH}$ ); деякі солі, особливо галогеніди, наприклад,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , а також значна кількість комплексних іонів ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  та інші).

Іноді поділ електролітів залежно від їх здатності до дисоціації (у розчинах концентрації  $0,01$ – $0,1$  н) обмежують тільки двома групами: сильні і слабкі електроліти (рис. 6.6).

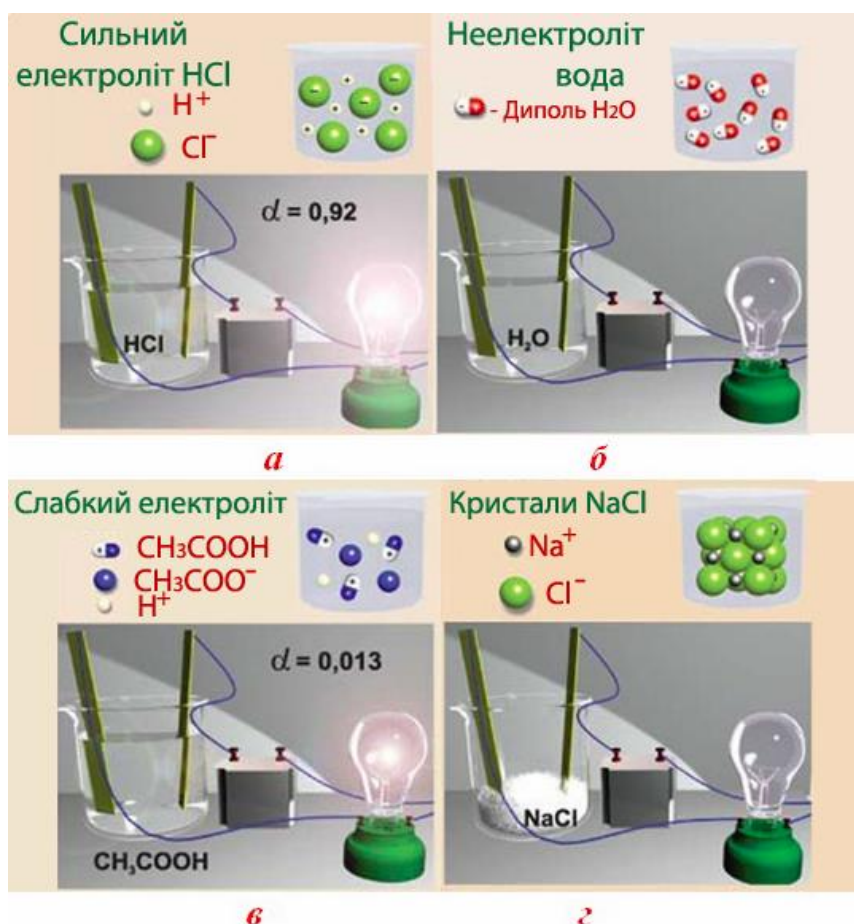
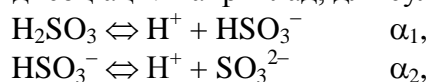


Рисунок 6.6 – Сильні та слабкі електроліти

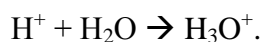
**2. Будова молекул речовин.** Вплив молекулярної структури на силу електроліту наочно видно на прикладі однотипних молекул галогенідних кислот HF, HCl, HBr, HI. За умов однакових концентрацій і температур  $\alpha$  зростає майже вдвічі при збільшенні довжини і зниженні енергії зв'язку, тобто при переході від HF до HI.

Для молекул більш складної будови процес протікає у декілька стадій, кожна з якої описується власним ступенем дисоціації. Наприклад, для сульфитної кислоти:



причому  $\alpha_1 \gg \alpha_2$ , тому що відірвати іон  $\text{H}^+$  від нейтральної молекули  $\text{H}_2\text{SO}_3$  набагато легше, ніж від негативно зарядженого гідросульфит-аніона  $\text{HSO}_3^-$ . Однак поведінка будь-якої кислоти характеризується концентрацією іонів  $\text{H}^+$ , тому якщо віднести загальну кількість іонів  $\text{H}^+$  до кількості молекул  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (яка була до початку дисоціації кислоти), можна одержати середнє значення  $\alpha$ .

**3. Природа розчинника:** чим вища його діелектрична стала  $\epsilon$ , тим більше значення  $\alpha$ . Необхідно зауважити, що природа розчинника впливає і на утворення сольватів іонів: більш полярні молекули розчинника легше утворюють сольвати. Деякі іони навіть спроможні утворювати як би постійні сполуки з розчинником. Так, іон гідрогену у воді ізольовано існувати не може і приєднується до молекули води, перетворюючись на **іон гідроксонію**  $\text{H}_3\text{O}^+$  (рис. 6.7):



Але у рівняннях реакції для спрощення записують звичайно тільки формулу  $\text{H}^+$ , маючи на увазі іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

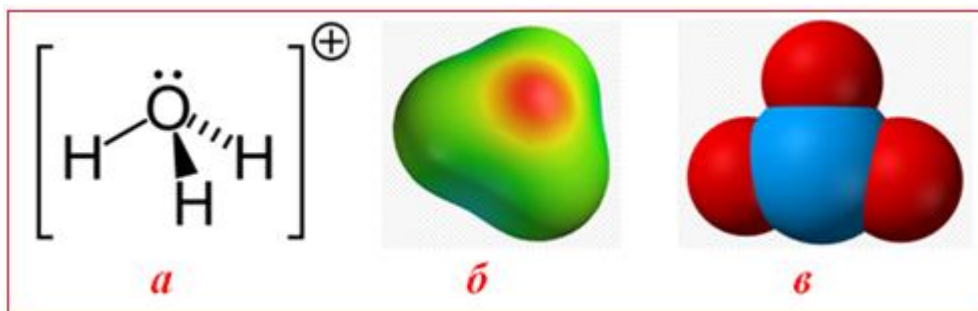


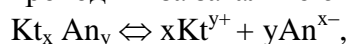
Рисунок 6.7 – Іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ : а) просторова формула, в якій пунктиром показаний донорно-акцепторний зв'язок між іоном  $\text{H}^+$  і атомом оксигену молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ; б) модель, що зображує локалізацію підвищеної електронної густини (у центрі іона  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) і дефіциту негативного заряду (на периферії); в) кулькова модель

**4. Температура.** Ця залежність завжди однозначна: згідно з принципом Ле Шательє ступінь дисоціації підвищується при нагріванні, оскільки розклад молекул на іони відбувається з поглинанням енергії.

**5. Концентрації розчину:** у міру розведення розчину ступінь дисоціації зростає. Більш докладніше цю залежність ми розглянемо пізніше.

### 6.2.2 КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас. Тому для слабого електроліту  $\text{Kt}_x \text{An}_y$ , електролітична дисоціація якого проходить за загальною схемою



константа рівноваги матиме вигляд:

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

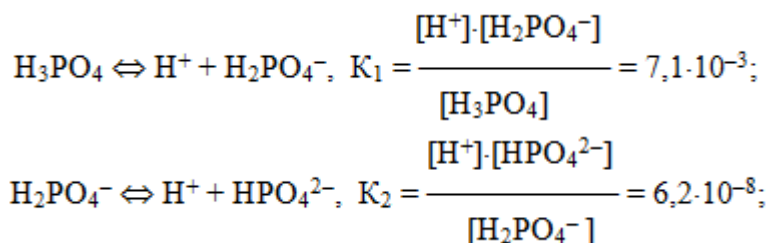
де  $[\text{Kt}^{y+}]$  і  $[\text{An}^{x-}]$  – молярні концентрації відповідно катіонів і аніонів, а  $[\text{Kt}_x \text{An}_y]$  – молярна концентрація недисоційованих молекул. Нагадаємо, що за допомогою квадратних дужок позначають молярну концентрацію речовини у *рівноважному* стані.

**Константа рівноваги  $K$  процесу дисоціації слабого електроліту називається константою дисоціації  $K_{\text{дис}}$  і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на іони.**

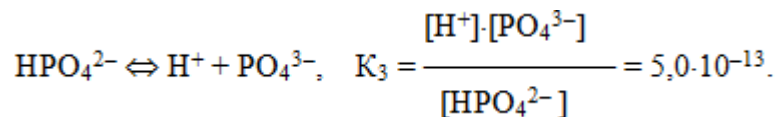
Чим менше значення  $K_{\text{дис}}$ , тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення  $K_{\text{дис}}$  свідчить про його високу здатність до дисоціації.

Важливішою ознакою константи дисоціації є те, що вона не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від природи розчиненої речовини і розчинника та від температури. Значення констант дисоціації наводяться у спеціальних довідниках.

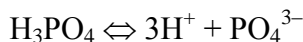
Для електролітів, що дисоціюють у декілька стадій, кожному ступеню дисоціації відповідає своє значення константи дисоціації. Наприклад, для ортофосфорної кислоти:







Для загального процесу:



сумарна константа дисоціації

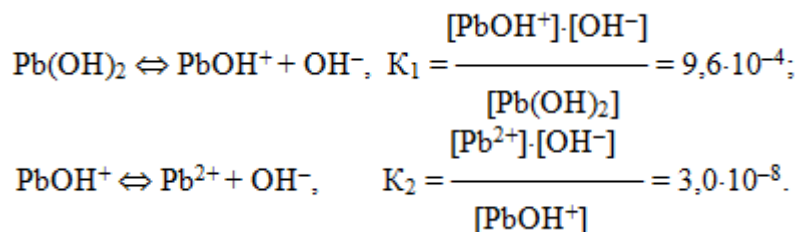
$$K_{\text{заг}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2,2 \cdot 10^{-22}$$

дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

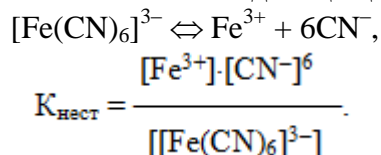
$$K_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

При цьому  $K_1 > K_2 > K_3$ , оскільки відщеплення іона  $\text{H}^+$  від нейтральної молекули відбувається значно легше, ніж від однозарядного негативного аніона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , тим більше, від двоохзарядного негативного аніона  $\text{HPO}_4^{2-}$ . З цього випливає, що  $\text{H}_3\text{PO}_4$  є значно сильнішою кислотою, ніж  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , а  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , у свою чергу, – ніж  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Багатоокислотні гідроксиди теж дисоціюють по стадіях, наприклад:



Комплексні іони також піддаються ступінчастій дисоціації, однак частіше розглядають не поетапний, а сумарний процес і тому користуються загальним рівнянням дисоціації. Так, для комплексного іона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , який є дуже слабким електролітом, сумарне рівняння дисоціації і загальна константа дисоціації мають вигляд:



Константа дисоціації комплексного іона називається **константою нестійкості**  $K_{\text{нест}}$ .

### 6.2.3 ЗАКОН РОЗВЕДЕННЯ ОСТВАЛЬДА

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює закон розведення Оствальда. Для його виведення запишемо рівняння електролітичної дисоціації слабого бінарного електроліту  $\text{KtAn}$ , в якому символом  $\text{Kt}$  позначений катіон, а  $\text{An}$  – аніон:



Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через  $C$  (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації дорівнює  $\alpha C$ . Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості іонів обох знаків, причому, їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул:

$$[\text{KtAn}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (6.4)$$

Рівнянням (6.4) математично виражений **закон розведення Оствальда**.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ( $\alpha \rightarrow 0$ ), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні (6.4) прирівнюється до одиниці ( $1 - \alpha \sim 1$ ), а закон розведення набирає вигляду:

$$K = \alpha^2 C, \quad (6.5)$$

звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K/C}. \quad (6.6)$$

Рівняння (6.6) дає можливість сформулювати **закон розведення Оствальда**: у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

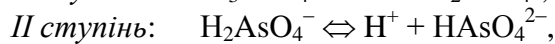
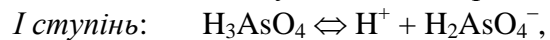
### 6.2.4 ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ З ПОЗИЦІЙ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Кожний клас сполук має власні загальні властивості, зумовлені наявністю деякої спільної ознаки. Для кислот цією ознакою є іони гідрогену, які входять до їх складу.

**Кислоти** – це електроліти, що при дисоціації в якості позитивно зарядженого іона утворюють виключно катіони гідрогену  $H^+$  (або, точніше, **іони гідроксонію**  $H_3O^+$ ).

Кількість іонів гідрогену, що утворюються при дисоціації однієї молекули, визначає **основність кислот**. Так,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$  – одноосновні кислоти,  $H_2S$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$  – двоосновні,  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$  – триосновні. Кислоти з більшою основністю зустрічаються рідко.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, наприклад, арсенатна кислота:



В розглянутому прикладі не тільки молекула  $H_3AsO_4$  є кислотою, але й утворені внаслідок її дисоціації аніони  $H_2AsO_4^-$  і  $HAsO_4^{2-}$  належать до кислот, оскільки при їх дисоціації теж вивільняються іони  $H^+$ , що є головною ознакою класу кислот.

З позицій теорії електролітичної дисоціації **кислоти** – це не тільки нейтральні молекули кислоти, але й негативно заряджені аніони, які спроможні дисоціювати з утворенням катіона  $H^+$  (або  $H_3O^+$ ).

У сильних кислот, які піддаються повній дисоціації, кислотні властивості виявляються більшою мірою, у слабких – меншою. Силу кислоти можна визначити за її константою дисоціації: якщо  $K_{\text{дис}} > 10^{-2}$ , кислоту відносять до сильних, якщо  $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$  – до слабких. Ті кислоти, константи дисоціації яких лежать у межах  $10^{-2} - 10^{-4}$ , називають кислотами середньої сили.

Завдяки наявності іонів  $H^+$  (точніше, гідратованих іонів у вигляді катіона гідроксонію  $H_3O^+$ ), у водних розчинах усі кислоти тою чи іншою мірою виявляють **спільні властивості**:

- здатність реагувати з основами, тобто вступати в **реакція нейтралізації**, сутність яких виражається скороченою схемою:  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ;
- взаємодія з металами, розташованими в електрохімічному ряді напруг до водню, внаслідок чого внаслідок реакції виділяється водень  $H_2$ ;



- кислий смак;
- змінення забарвлення індикатору (рис. 6.8), наприклад, забарвлення нейтрального лакмусу у червоний колір.



Рисунок 6.8 – Змінення забарвлення деяких індикаторів у розчинах кислот і лугів

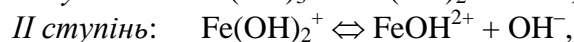
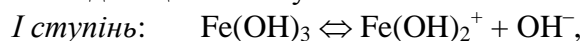
**Основи** – це електроліти, що при дисоціації в якості негативно заряджених іонів утворюють виключно гідроксид-аніони  $\text{OH}^-$ .

Сила основ також характеризується величиною константи дисоціації: чим вище значення  $K_{\text{дис}}$ , тим основа сильніша.

Розчинні у воді основи називаються **лугами**. До них належать гідроксиди лужних (Li, Na, K, Rb, Cs) і лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba), а також хоч і слабка, але розчинна основа  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Кількість гідроксильних груп, що входять до складу основи, визначає **кислотність осн.** Так,  $\text{KOH}$  – однокислотна основа,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – двохкислотна.

Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



Гідроксильні групи надають основам певних спільних властивостей:

- здатність взаємодіяти з кислотами (**реакція нейтралізації**);
- відчуття мильності під час дотику;
- змінення забарвлення індикатору (рис. 6.8), наприклад, нейтрального лакмусу – у синій колір, фенолфталеїну – у малиновий.

Особливе місце посідають *амфотерні гідроксиди* (або *амфоліти*) (рис. 6.9). **Амфотерні гідроксиди (амфоліти)** – це слабкі електроліти, здатні залежно від умов виявляти властивості кислот або основ, тобто дисоціювати з утворенням катіонів  $H^+$  чи аніонів  $OH^-$ :

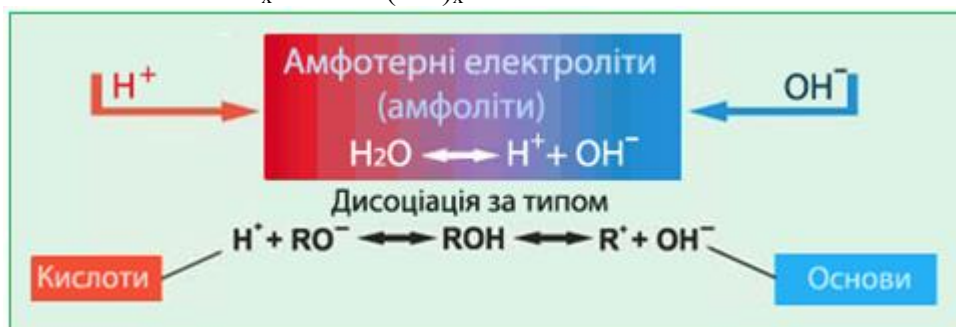
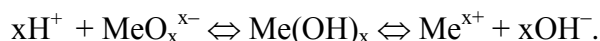
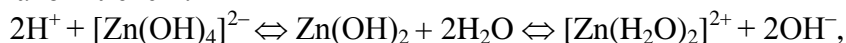


Рисунок 6.9 – Амфотерні основи

Наприклад, у випадку амфотерного цинк гідроксиду дисоціація у водних розчинах може відбуватися за типом кислоти з утворенням гідроксокомплексів чи за типом основи з утворенням аквакомплексів:



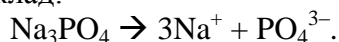
або у спрощеному вигляді:



У розчині амфотерного електроліту встановлюється складна рівновага, в якій беруть участь продукти дисоціації як за типом кислоти, так і за типом основи. Як приклад амфотерних гідроксидів можна навести такі основи:  $Be(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_4$  тощо.

**Солі** – це електроліти, при дисоціації яких утворюються катіони металів (або катіони амонію  $NH_4^+$ ) і аніони кислотних залишків.

Треба мати на увазі, що це визначення стосується тільки однієї групи солей, які називаються **середні солі**, наприклад:



Слід пам'ятати, що в рівняннях електролітичної дисоціації середніх солей, більшість яких належить до сильних електролітів і піддається повній дисоціації, замість знака оборотності ( $\rightleftharpoons$ ) записують стрілку ( $\rightarrow$ ).

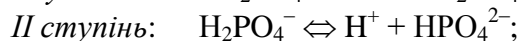
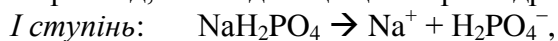
**Середні солі** можна розглядати як продукти повного заміщення атомів  $H$  в кислоті  $H_xAn$  атомами металу чи продукти повного заміщення гідроксильних груп в основі  $Me(OH)_x$  (або  $NH_4OH$ ) аніонами – кислотними залишками ( $An$ ).

Однак таке заміщення може відбуватися неповною мірою – тоді утворюються кислі солі або основні солі.

**Кислі солі** – це продукти неповного заміщення іонів  $H^+$  в багатоосновній кислоті атомами металу.

Так, якщо в триосновній фосфатній кислоті  $H_3PO_4$  замістити атомами металу тільки один чи два атоми  $H$ , то можна отримати кислі солі:  $NaH_2PO_4$  – натрій дигідрогенфосфат і  $Na_2HPO_4$  – натрій гідрогенфосфат.

Кислі солі піддаються ступінчастій дисоціації. При цьому, відщеплення катіонів металу на початковій стадії найчастіше відбувається необоротно, а дисоціація кислого аніону проходить частково. Наприклад, схема дисоціації натрій гідрогенфосфату:



Інший приклад – дисоціація натрій дигідрогенфосфату:

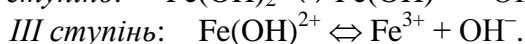
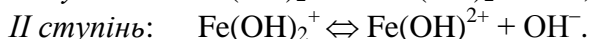
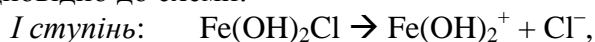




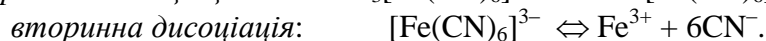
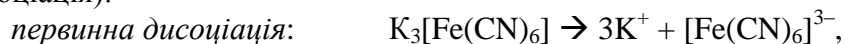
**Основні солі** – це продукти неповного заміщення груп  $\text{OH}^-$  в багатокислотних основах на кислотні залишки.

Наприклад, заміщення аніоном (кислотним залишком) хлоридної кислоти  $\text{HCl}$  однієї чи двох гідроксильних груп у трикислотній основі  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  дає дві основні солі:  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – дигідроксиферум (III) хлорид і  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$  – гідроксиферум (III) хлорид.

Основні солі теж дисоціюють у декілька стадій. Причому перша стадія проходить, як правило, необоротно, внаслідок чого утворюється аніон кислотного залишку і **гідроксокатіон** – позитивно заряджений іон, до складу якого входять атом металу і одна чи декілька гідроксильних груп. На наступних стадіях гідроксокатіон теж піддається дисоціації, але вже частковій, наприклад, основна сіль дигідроксоферум (III) хлорид  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  дисоціює відповідно до схеми:

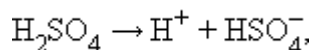


**Комплексні солі** при дисоціації дають комплексний йон (первинна дисоціація), який у свою чергу дуже незначною мірою теж здатний розкладатися на простіші частинки (вторинна дисоціація):



## 6.3 ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Принципова відмінність сильних електролітів від слабких полягає в тому, що рівновага дисоціації сильних електролітів повністю зміщена вправо:



тому константа рівноваги (дисоціації) є величиною невизначеною.

Сучасна теорія сильних електролітів, найбільший внесок в розробку якої вніс П.Дебай, враховує електростатичну взаємодію між іонами.

Головні ідеї *теорії сильних електролітів* можна звести до декількох основних положень.

**1.** Сильні електроліти у розведених розчинах ( $C < 0,01$  моль/л) піддаються повному необоротному процесу дисоціації, тому *не підлягають закону діючих мас і закону розведення Оствальда*. Оскільки дисоціація відбувається повністю, то можна б було очікувати, що ступінь дисоціації дорівнюватиме одиниці:  $\alpha = 1$ . Проте при вивченні властивостей розчинів сильних електролітів значення  $\alpha$  виявляється меншим.

Величина ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлена експериментально, називається **позірний ступінь дисоціації**.

**2.** Відхилення у значенні ступеня дисоціації від одиниці ( $\alpha < 1$ ) описується моделлю іонних атмосфер. Суть її полягає в тому, що незважаючи на наявність навколо кожного іона сольватної (гідратної) оболонки, утвореної молекулами розчинника, сили електростатичної взаємодії між іонами примушують їх координуватися певним чином. Внаслідок цього навколо кожного іона виникає своєрідний шар – так звана іонна атмосфера, що складається з молекул розчинника та іонів протилежного знака. Сумарний заряд іонної атмосфери дорівнює за абсолютною величиною заряду центрального іона, але протилежний йому за знаком. Будь-який іон, що входить до складу іонної атмосфери даного іона, в свою чергу можна розглядати як інший центральний іон, що теж має власну іонну атмосферу. Тому можна навести таке спрощене визначення:

**Іонна атмосфера** – це шар протилежно заряджених іонів, що оточують певний іон та прагнуть наблизитися до нього внаслідок електростатичного притягання.

3. Електростатична взаємодія іонів протилежного знаку відбувається з урахуванням впливу іонної атмосфери. Внаслідок дії сил міжіонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто його концентрація менша за реальну. Тому поняття *концентрація* стає неоднозначним і замінюється поняттям *активної концентрації*, або *активності*.

**Активність  $a$**  – це ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії. Під терміном **активність** розуміють величину, при підстановці якої у термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.

Активність, як і молярна концентрація, має розмірність [моль/л] і пов'язана з нею залежністю:

$$a = fC,$$

де  $f$  – **коефіцієнт активності**, безрозмірна величина, на яку необхідно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності. Коефіцієнт активності формально урахує всі види взаємодії між частинками, які призводять до відхилення від властивостей ідеального розчину. Тому коефіцієнт активності визначається експериментально.

Якщо  $f < 1$ , іони в розчині перебувають під взаємним впливом і тоді активна концентрація менше реальної ( $a < C$ ), а якщо  $f \sim 1$ , то взаємодія між іонами практично відсутня, а активність практично зрівнюється з концентрацією:  $a \sim C$ .

У дослідженнях і розрахунках, які не вимагають високої точності, можна застосовувати для обчислень замість коефіцієнта активності  $f$  позірний ступінь дисоціації  $\alpha$ :  $a = f \cdot C \sim \alpha \cdot C$ . Коефіцієнт активності зростає з підвищенням температури та зі зниженням концентрації розчину.

Крім того, його значення залежить від природи електроліту та іонної сили розчину.

**Іонна сила розчину  $\mu$**  – це величина, що визначається напівсумою добутку концентрацій всіх іонів у розчині на квадрат заряду кожного іона:

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

Зокрема, для розведених водних розчинів сильних електролітів при  $C < 0,01$  моль/л коефіцієнт активності пов'язаний з іонною силою залежністю

$$\lg f = -0,5117 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu}.$$

При більш високій концентрації зв'язок між коефіцієнтом активності  $f$  та іонною силою розчину  $\mu$  визначається за допомогою **рівняння Дебая-Гюккеля**:

$$\lg f = -\frac{0,5117 z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Теорія сильних електролітів задовільно пояснює поведінку розведених розчинів, однак не може описати концентровані розчини. Іншою її вадою є те, що вона не враховує хімічні процеси, що відбуваються у розчинах сильних електролітів, зокрема явище сольватації і можливу зміну при цьому активності розчинника, який є компонентом розчину.

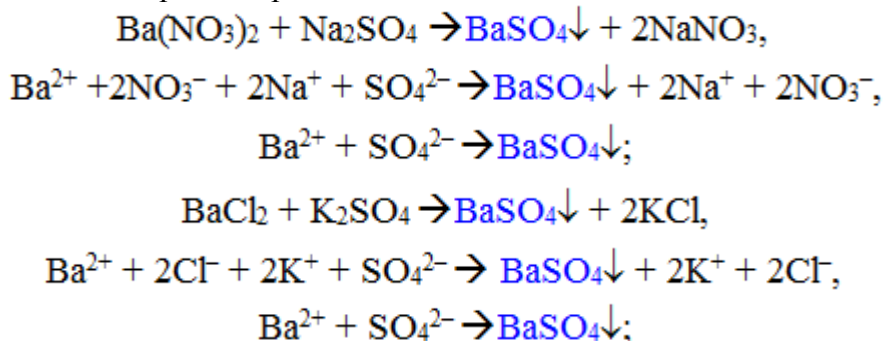
## 6.4 ІОНООБМІННІ РЕАКЦІЇ У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

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.

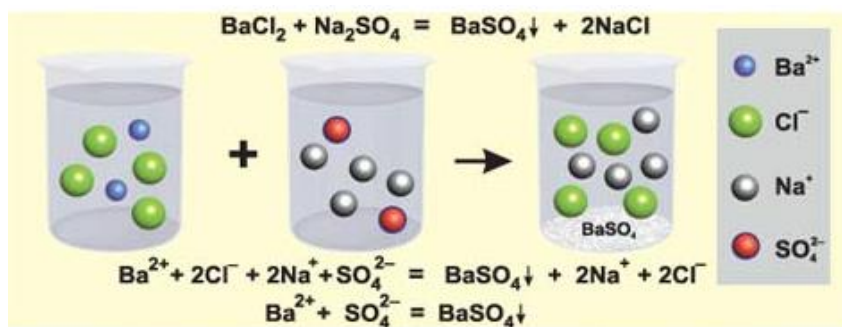
Реакції між іонами у розчинах відбуваються тільки у тому випадку, якщо внаслідок їх взаємодії утворюється осад, летка сполука або слабкий електроліт, що зумовлює зміщення рівноваги у бік прямої реакції.

Розглянемо окремі випадку перебігу іонних реакцій.

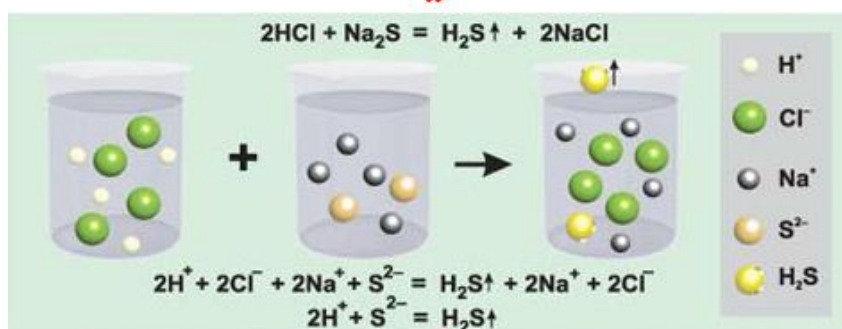
**1. Утворення осаду.** Якщо до розчину солі барію додати розчин, що містить сульфат-іони, то випадає осад  $\text{BaSO}_4$  (рис. 6.10 а). Ця взаємодія відображається за допомогою молекулярних та іонних рівнянь реакції:



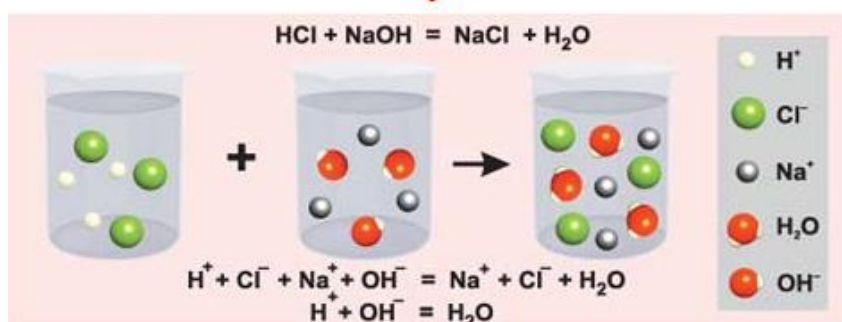
Скорочені іонні рівняння доводять, що фактично реакція між будь-якими розчинними солями, що містять іони барію і сульфат-аніони, відбувається виключно між іонами  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , тому саме скорочені іонні рівняння виражають сутність хімізму цієї реакції.



**а**



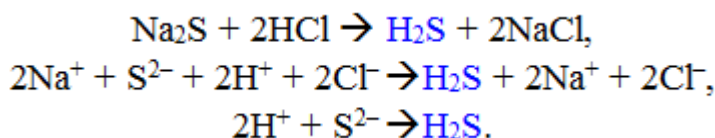
**б**



**в**

Рисунок 6.10 – Реакції іонного обміну: а) утворення осаду; б) виділення газу; в) утворення малодисоційованої сполуки – слабкого електроліту  $\text{H}_2\text{O}$

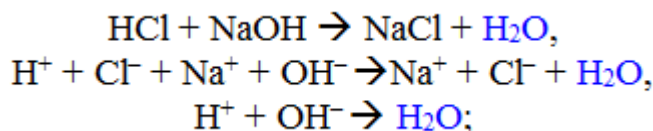
2. *Утворення легкої речовини.* Прикладами можуть бути реакції, внаслідок яких виділяються газоподібні речовини (рис. 6.10 б):  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  тощо.



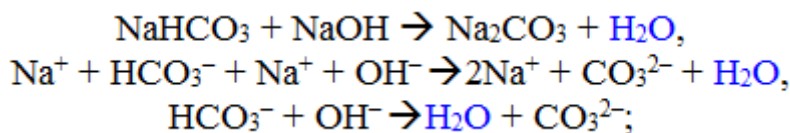
3. *Утворення малодисоційованої сполуки* внаслідок перебігу таких процесів:

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

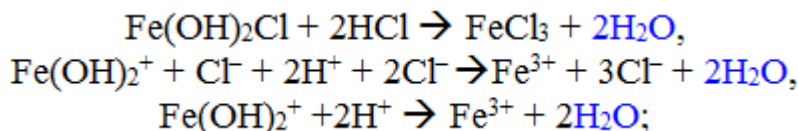
- кислота і основа (рис. 6.10 в):



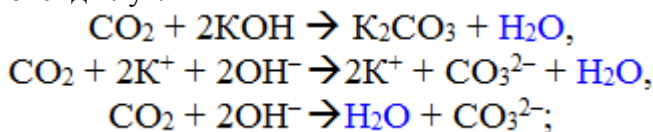
- кисла сіль і луг:



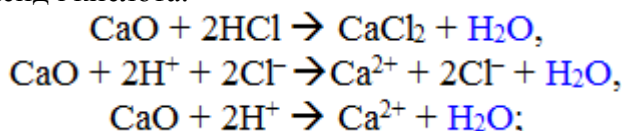
- основна сіль і кислота:



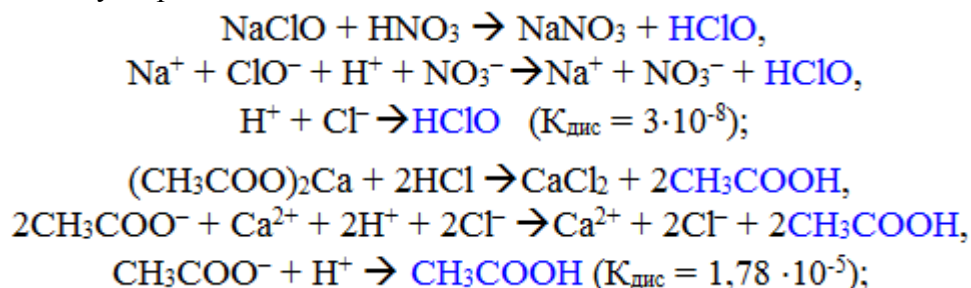
- кислотний оксид і луг:



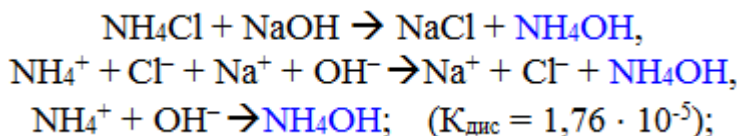
- основний оксид і кислота:



➤ Реакції, в яких утворюється слабка кислота:

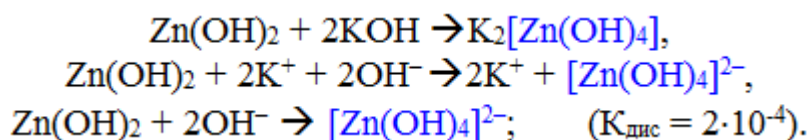


➤ Реакції утворення слабкої основи:



➤ Реакції утворення комплексних іонів:





## 6.5 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 гідроген ціанідної (синільної) кислоти:



Внаслідок дисоціації у розчині кислоти HCN з'являється невелика кількість іонів  $\text{CN}^-$ , 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  $\text{CN}^-$  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.*

### 6.5.1 БУФЕРНІ РОЗЧИННИ

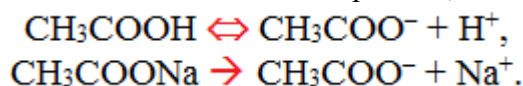
При внесенні у розчин слабого електроліту розчинної сполуки, що має однаковий іон з слабким електролітом, його здатність до дисоціації помітно послаблюється. Як наслідок, ступінь дисоціації слабого електроліту стає ще меншим, оскільки згідно з принципом Ле Шательє рівновага зміщується у бік зворотної реакції. Це явище використовується при одержанні *буферних розчинів* (від англ. *buff* – пом'якшувати удар).

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

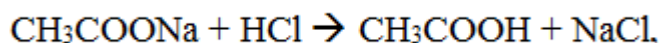
Буферні розчини поділяються на кислотні та основні.

**1. Кислотний буферний розчин** – це суміш слабкої кислоти і солі, утвореної цією кислотою.

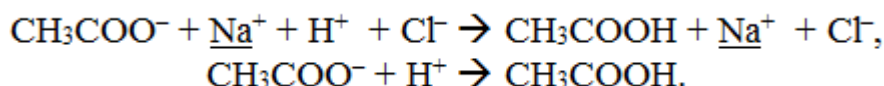
Для прикладу розглянемо **ацетатний буфер** (суміш  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), у розчині якого слабка ацетатна (оцтова) кислота піддається лише частковій дисоціації, а сіль натрій ацетат, який належить до сильних електролітів, дисоціює повністю:



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

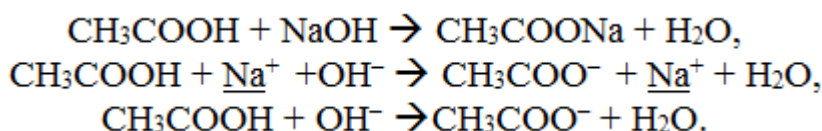


або в іонно-молекулярному вигляді:



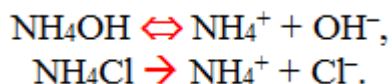
У результаті сильна кислота HCl замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти CH<sub>3</sub>COOH, наявної в ацетатному буфері, тому концентрація іонів H<sup>+</sup> в розчині майже не збільшується і pH практично не змінюється.

При додаванні до ацетатної буферної суміші невеликої кількості лугу, який є сильним електролітом і піддається повній дисоціації (наприклад, NaOH → Na<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>), відбувається зв'язування іонів OH<sup>-</sup> при взаємодії лугу зі слабкою ацетатною кислотою буферу з утворенням малодисоційованої сполуки – H<sub>2</sub>O. При цьому сильна основа NaOH замінюється еквівалентною кількістю солі CH<sub>3</sub>COONa, тому значного зменшення концентрації іонів H<sup>+</sup> не спостерігається і величина pH майже не змінюється. Реакція проходить відповідно до молекулярного та іонно-молекулярного рівнянь:

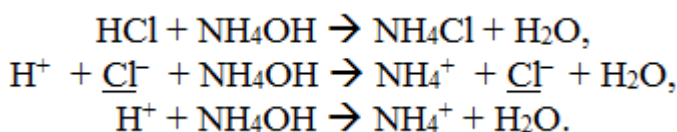


*Загальний висновок щодо дії кислотного буферу:* при додаванні до нього сильної кислоти або лугу концентрація іонів H<sup>+</sup>, а отже і pH розчину, практично не змінюється за рахунок утворення слабких електролітів: в першому випадку – слабкої кислоти, а в другому – води.

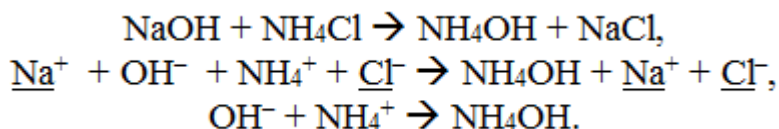
**2. Основний буферний розчин** – це суміш слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою, наприклад, амоніачний буфер, що складається з суміші слабкої основи NH<sub>4</sub>OH та солі NH<sub>4</sub>Cl, яка має з основою однаковий катіон. В такому буфері дисоціація слабкої основи відбувається частково, 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<sup>+</sup>, 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<sub>4</sub>OH буде зменшуватися, а концентрація солі NH<sub>4</sub>Cl – зростати, а при додаванні лугу – навпаки, концентрація солі зменшується, а основи – збільшується.

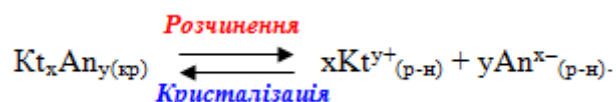
Буфери широко використовуються в хімічних, біологічних та медичних лабораторіях для підтримання сталого pH середовища, в якому відбуваються хімічні реакції. Вони входять до складу великої кількості промислових товарів – таких, як деякі медичні препарати (наприклад, аспірин), засоби для догляду за шкірою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

Буферні системи необхідні для забезпечення гомеостазу живих організмів, вони існують всередині всіх живих клітин, оскільки більшість хімічних перетворень, що відбуваються в них, залежні від рН. Наприклад, рН крові людини завдяки декільком фізіологічним буферним системам підтримується на сталому рівні, оптимальному для транспорту кисню (рН  $\approx 7,4$ ). Змінення цього значення навіть на одну десяту одиниці призводить до важких порушень (ацидозу або алкалозу). Коли водневий показник крові виходить за межі діапазону  $6,8 \div 7,8$ , це зазвичай веде до загибелі людини. Найважливіша буферна система крові – карбонатна (суміш слабкої кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$  та її солі  $\text{HCO}_3^-$ ), друга за значенням – фосфатна (суміш слабкої кислоти  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  та її солі  $\text{HPO}_4^{2-}$ ); крім того, певну роль у підтриманні рН відіграють білки.

При проведенні багатьох технологічних процесів рН середовища підтримують постійним за допомогою відповідних буферів. Так, у дослідницьких у лабораторіях під час вивчення властивостей білків, ферментів, нуклеїнових кислот та інших біологічних молекул завжди використовують буфери з певними значеннями рН. Буфери широко використовуються в багатьох галузях промисловості. Наприклад, один із перших етапів пивоваріння – подрібнення солоду – повинен відбуватись при рН від 5,0 до 5,2. Із виготовленням пива пов'язане і саме відкриття шкали рН, оскільки її винахідник С. Соренсен працював дослідником саме на броварні.

### 6.5.2 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:

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

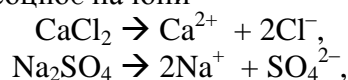
**Добуток розчинності** – це стала за даної температури величина, що кількісно характеризує здатність малорозчинних електролітів до розчинення і визначається добутком концентрацій іонів у насиченому розчині, піднесених до відповідних степенів.

Значення добутків 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.

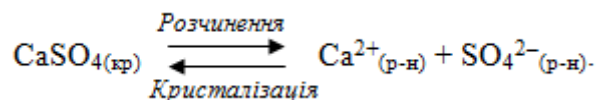
*Чим менша величина добутку розчинності ДР солі, тим гірше ця сіль розчиняється у воді.*

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  $\text{CaSO}_4$  долити невелику кількість сильного електроліту, який має спільний йон з  $\text{CaSO}_4$  (наприклад,  $\text{CaCl}_2$  чи  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і повністю дисоціює на іони



це викличе додаткову кристалізацію  $\text{CaSO}_4$ , тому що згідно з принципом Ле Шательє при збільшенні концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  або  $\text{SO}_4^{2-}$  рівновага зміщується у бік зворотного процесу:



Введення однойменного іона в розчин малорозчинного електроліту зменшує його розчинність.

## 6.6 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, оскільки її дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, завдяки чому окремі молекули  $\text{H}_2\text{O}$  сполучаються в асоціати (рис. 6.11).

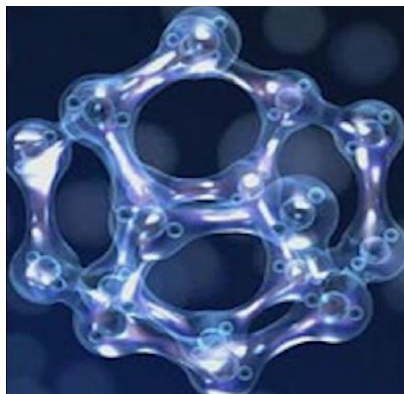
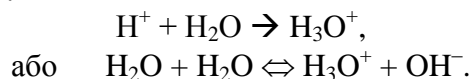


Рисунок 6.11 – Модель асоціатів води

З іншого боку, значна полярність ковалентних зв'язків  $\text{O}-\text{H}$  деякою мірою спричиняє електролітичну дисоціацію (точніше – іонізацію):



Завдяки надзвичайно малим розмірам та великій поляризувальній здатності іонів  $\text{H}^+$ , вони піддаються миттєвій гідратації з утворенням іонів складу  $\text{H}_3\text{O}^+$ , які називаються **іони гідроксонію**, за схемою:



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

Реакція, що відповідає рівнянню  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , називається **автопротоліз води**, під час якого одна молекула води відщеплює іон  $\text{H}^+$  (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням  $\text{H}_3\text{O}^+$ , – роль основи (рис. 6.12).



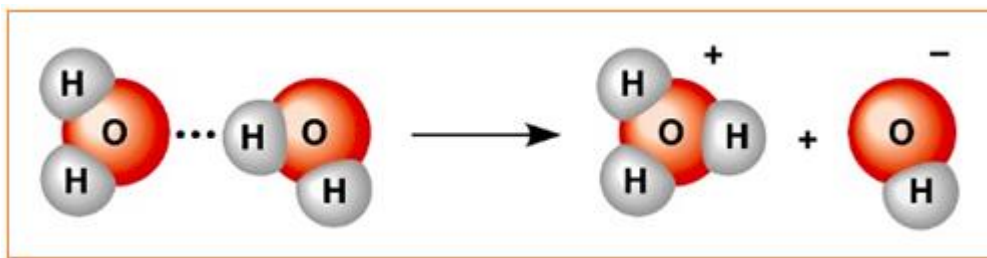


Рисунок 6.12 – Схема автопротолізу води

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:

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

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

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  $\text{H}_2\text{O}$  при постійній температурі можна вважати постійною. Отже, добуток постійних величин у правій частині рівняння – теж величина стала ( $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ). Тоді сталим є і добуток концентрацій іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  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  $K_{\text{w}}$ .

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 ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ) 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:

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

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

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

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  $[\text{H}^+]$ :

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

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

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

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

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

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

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

або з урахуванням позначень ( $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ) і ( $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ ):

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

Два останні рівняння – 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. 6.13). Так, при  $[\text{H}^+] = 2$  моль/л водневий показник  $\text{pH} = -\lg 2 = -0,3$ . 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  $\text{pH} = 14,3$ .



Рисунок 6.13 – 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. 6.1, рис. 6.14).

Таблиця 6.1 – 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 6.14 – 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.

## 6.7 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

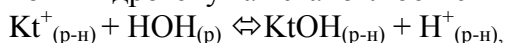
Більшість солей у водних розчинах не тільки піддається процесу гідратації, внаслідок якої катіони і аніони, що входять до складу солей, оточуються диполями води, але й процесу гідролізу (від грецьких слів *гідро* – вода і *ліз* – розклад).

**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.

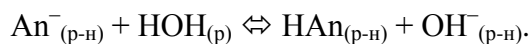
Інтенсивність гідролізу залежить від величини поляризувальної дії іонів солі. Чим більше заряд і менше розмір іонів, тим більша їх поляризувальна дія на диполі води. При сильній поляризувальній дії катіонів  $Kt^+$  вони здатні відщеплювати від молекул води і приєднувати до себе гідроксильні іони  $OH^-$ , одночасно вивільнюючи катіони гідрогену

$H^+$ . Такий процес називається *гідролізом за катіоном*  $Kt^+$ , при якому в розчині підвищується концентрація іонів гідрогену та встановлюється кисле середовище ( $pH < 7$ ):



де у дужках позначено: (p-n) – розчин, (p) – рідина.

Якщо молекули води зазнають сильної поляризуальної дії аніона, то відбувається протилежний процес – *гідроліз за аніоном*  $An^-$ :

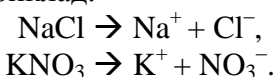


У розчині збільшується концентрація гідроксид-іонів  $OH^-$  і встановлюється лужне середовище ( $pH > 7$ ). При цьому внаслідок гідролізу завжди утворюються малодисоційовані кислоти (іони кислотних залишків або нейтральні молекули слабких кислот).

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 (рис. 6.15 г), 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 ( $pH = 7$ ). При розчиненні солей цього типу відбувається тільки їх дисоціація. Наприклад:



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



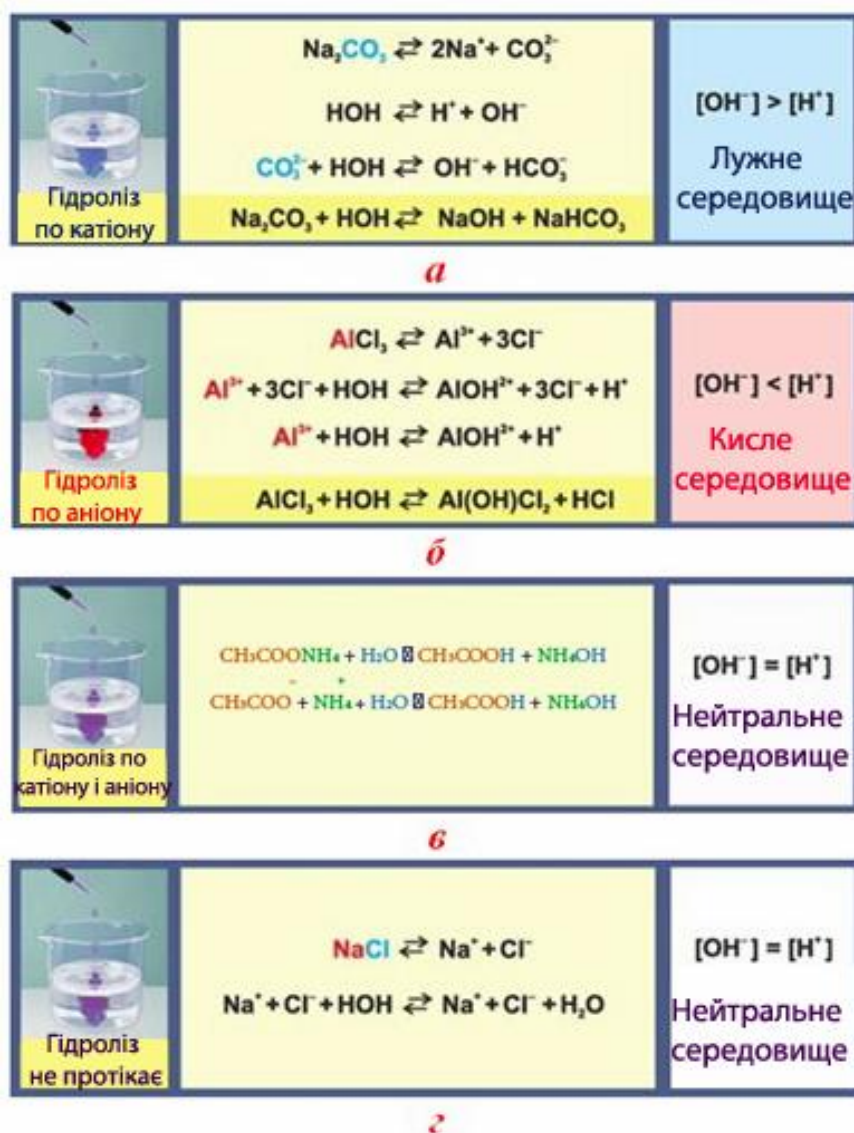


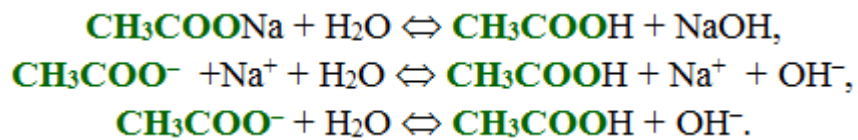
Рисунок 6.15 – Типи гідролізу і реакція середовища у розведених розчинах:  
а) сіль, утворена сильною основою та слабкою кислотою; б) сіль, утворена слабкою основою та сильною кислотою; в) сіль, утворена слабкою основою та слабкою кислотою; г) сіль, утворена сильною основою та сильною кислотою, гідролізу не піддається

При гідролізі солей інших типів у розчині спостерігається змінення 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.

### 6.7.1 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:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  та інші (рис. 6.15 а).

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



Із скороченого іонного рівняння видно, що іони  $\text{Na}^+$  не беруть участі в реакції – гідролізується лише аніон  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , який зв'яже одну із складових частин води, і утворює малодисоційовану сполуку – слабку оцтову кислоту  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Завдяки цьому в розчині накопичується надлишок незв'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:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}} \quad (6.7)$$

Добуток у правій частині одержаного рівняння ( $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ ) називається **константа гідролізу**. Помножимо чисельник і знаменник лівої частини рівняння (6.7) 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 ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ):

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.8)$$

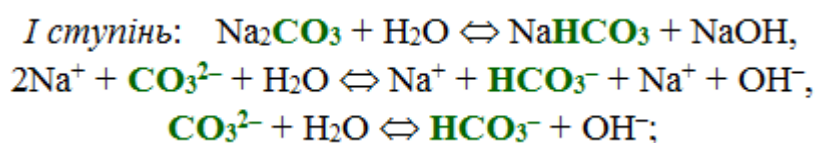
а інша частина рівняння – вираз, оборотний константі дисоціації слабкої оцтової кислоти:

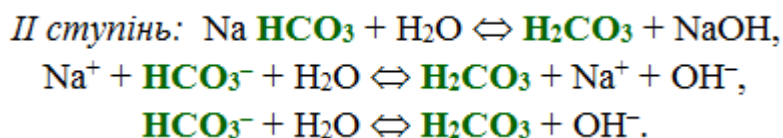
$$K_{\text{дис.кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (6.9)$$

З урахуванням (6.8) і (6.9) одержуємо загальний вираз для розрахунку константи гідролізу солей за аніоном:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кисл}}} \quad (6.10)$$

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на першій стадії утворюється кисла сіль – натрій гідрогенкарбонат  $\text{NaHCO}_3$ , а на другій – слабка карбонатна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , (яка швидко розкладається на  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$ , але в наведеному рівнянні реакції це не показано):





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

За звичайних умов гідроліз, як правило, обмежується першою стадією, оскільки іони  $\text{OH}^-$ , 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  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , що утворена слабкішою кислотою  $\text{HCO}_3^-$ , буде гідролізуватися сильніше, ніж сіль  $\text{NaHCO}_3$ , що утворена менш слабкою кислотою  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . З цього випливає:

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

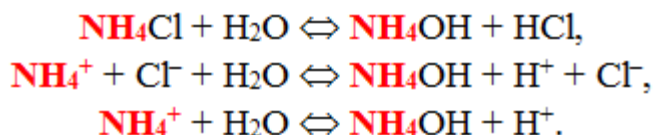
Але якщо з якихось причин необхідно посилити гідроліз, можна додати невелику кількість кислоти для зв'язування гідроксид-іонів ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) або сильніше розвести розчин: збільшення кількості  $\text{H}_2\text{O}$  зміщує рівновагу вправо. Нарешті, зважаючи 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.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кисл}}} \quad (6.11)$$

### 6.7.2 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  $\text{Me}^{x+}$  (чи амоній-катіон  $\text{NH}_4^+$ ), що входить до складу солі. Прикладами таких солей є:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  та ін. При однозарядному катіоні гідроліз відбувається в одну стадію. Наприклад, при гідролізі амоній хлориду  $\text{NH}_4\text{Cl}$  катіон  $\text{NH}_4^+$  утворює з водою слабку основу –  $\text{NH}_4\text{OH}$ , внаслідок чого в розчині накопичуються незв'язані іони  $\text{H}^+$ :



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

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (6.12)$$

Перемножимо чисельник і знаменник рівняння (6.12) 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:

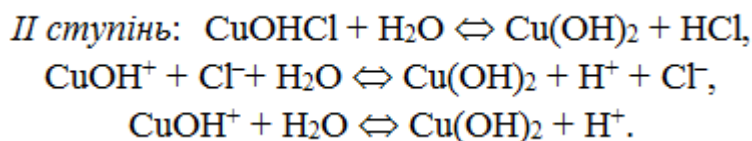
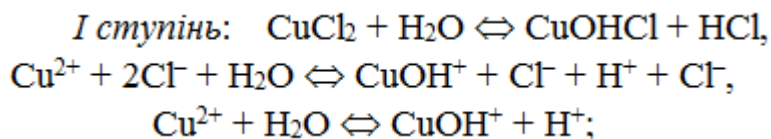
$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{і} \quad K_{\text{дис.основи}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Тоді маємо вираз константи гідролізу солі за катіоном:

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}} \quad (6.13)$$

Для гальмування гідролізу солей цього типу необхідно підкислити розчин (збільшення концентрації  $\text{H}^+$  згідно із принципом Ле Шательє зміщує рівновагу вліво) чи підвищити концентрацію солі, оскільки зменшення кількості  $\text{H}_2\text{O}$  теж буде сприяти протіканню зворотної реакції. Можна також знизити температуру.

Якщо сіль має багатозарядний катіон, гідроліз відбувається ступінчасто:



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

$$K_{\text{гiдрI}(\text{CuCl}_2)} = \frac{[\text{CuOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCuOH}^+}},$$

$$K_{\text{гiдрII}(\text{CuOHCl})} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CuOH}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCu}(\text{OH})_2}}$$

Оскільки  $K_{\text{дисCu}(\text{OH})_2} > K_{\text{дисCuOH}^+}$ , 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*

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}} \quad (6.14)$$

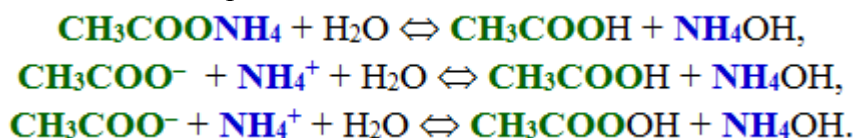
### 6.7.3 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ ЗА КАТІОНОМ І АНІОНОМ

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 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) і слабкою кислотою ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) – проходить одночасно за катіоном  $\text{NH}_4^+$  і аніоном  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  відповідно до рівняння:



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

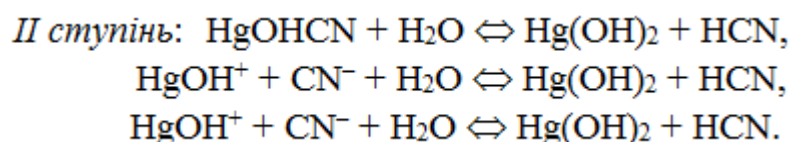
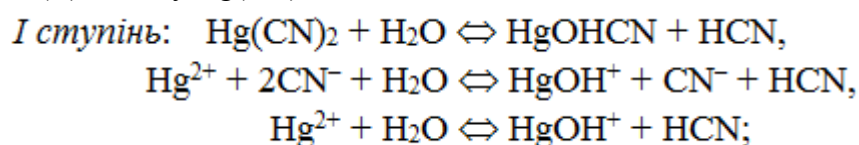
$$K_{\text{дис.}\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

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 слабкокислою середовища, є гідроліз меркурій (II) ціаніду  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ :



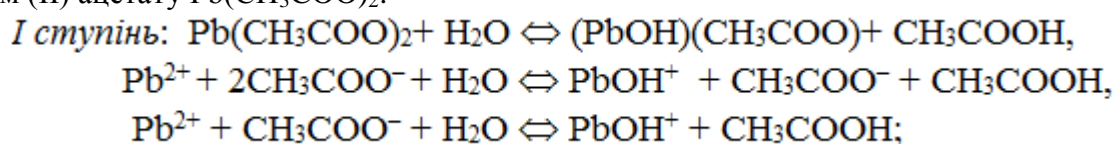
Необхідно уточнити, що на практиці основа  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  дуже швидко розкладається на  $\text{HgO}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , але в наведеному прикладі це не показано.

Порівняємо константи дисоціації відповідних електролітів:

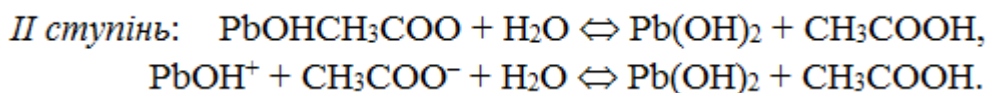
$$K_{\text{дис.}\text{Hg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-11}, \quad K_{\text{дис.}\text{HgOH}^+} = 3,6 \cdot 10^{-14}, \quad K_{\text{дис.}\text{HCN}} = 5 \cdot 10^{-10}.$$

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  $\text{HCN}$ . З цієї причини гідроліз за катіоном певною мірою переважає над гідролізом за аніоном, зв'язування іонів  $\text{OH}^-$  відбувається значніше, тому реакція середовища – слабкокислою і  $\text{pH} \leq 7$ .

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







Для визначення рН порівнюємо 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  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  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).*

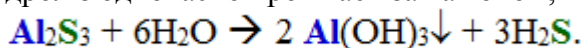
*Реакція середовища у розчині може бути: 1) нейтральною ( $\text{pH} = 7$ ), якщо слабкі основа і кислота мають близькі значення констант дисоціації ( $K_{\text{дис.кислоти}} \approx K_{\text{дис.основи}}$ );*

*2) слабкокислою ( $\text{pH} \leq 7$ ), якщо основа є слабкішим електролітом у порівнянні з кислотою ( $K_{\text{дис.кислоти}} > K_{\text{дис.основи}}$ );*

*3) слабколужною ( $\text{pH} \geq 7$ ), 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:*

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.кислоти}} \cdot K_{\text{дис.основи}}}. \quad (6.15)$$

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  $\text{H}_2\text{S}$ , 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:

$$h = C_{\text{гiдр}} / C_{\text{заг}}. \quad (6.16)$$

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

$$K_{\text{гiдр}} = Ch^2 \quad \text{і} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гiдр}}}{C}}. \quad (6.17)$$

В повсякденній практиці слід пам'ятати, що розчини багатьох солей можуть мати значення рН, 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.

#### 6.7.4 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.

**1. 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  $Zn(OH)_2$  дисоціює значно менше, ніж основа  $Mg(OH)_2$ :

$$K_{\text{дис.}Zn(OH)_2} \ll K_{\text{дис.}MgCl_2}.$$

**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.*

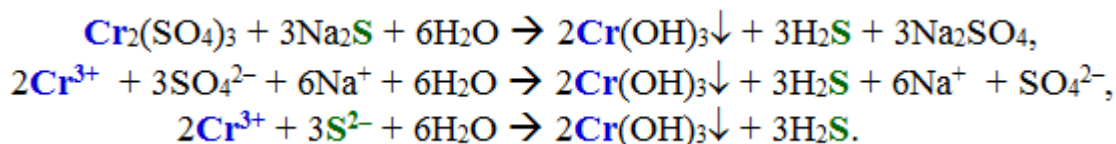
**4. Змінення реакції середовища шляхом додавання до розчину солі сильної кислоти ( $+H^+$ ) чи лугу ( $+OH^-$ ).** При гідролізі за аніоном, в результаті якого відбувається накопичення у розчині незв'язаних іонів  $OH^-$ , додавання лугу відповідно до принципу Ле Шательє зміщує гідролітичну рівновагу вліво і гідроліз пригнічується. А підкислення розчину такої солі (введення додаткових іонів  $H^+$ ) зв'яже вільні гідроксильні іони в малодисоційовану сполуку ( $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ) 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  $Cr_2(SO_4)_3$ , 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  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  сполучаються у міцні недисоційовані сполуки (осад  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  і летка речовина  $\text{H}_2\text{S}$ ), 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.

## 6.8 ВИСНОВКИ

За електропровідністю та особливостями передачі електричного струму речовини поділяються на провідники першого роду (метали та їх сплави), в яких електрика переноситься за рахунок переміщення електронів, і провідники другого роду, де електрика передається за допомогою іонів – електроліти. Речовини, які не проводять електричний струм ні у розплавленому, ні у розчиненому стані, називаються неелектроліти. Процес розкладу істинного електроліту на іони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається електролітичною дисоціацією.

Електролітична дисоціація зумовлює сукупність особливостей у хімічній поведінці електролітів: підвищену електричну провідність їх розчинів, відхилення від колігативних (загальних) властивостей тощо.

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації при розщепленні речовини на іони сумарний заряд аніонів дорівнює за абсолютною величиною сумарному заряду катіонів, дисоціація є оборотним процесом, а її кількісною мірою є ступінь і константа дисоціації, залежно від величин яких електроліти поділяються на сильні, слабкі та середньої сили.

Сильні електроліти у розчинах дисоціюють повністю та необоротно і не підлягають закону діючих мас. Для пояснення властивостей сильних електролітів звертаються до таких понять, як уявний ступінь дисоціації, іонна атмосфера, активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину і т. і.

З позицій теорії електролітичної дисоціації властивості кислот, основ і солей одержали нове якісне пояснення.

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  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , називається автопротолизом води, під час якого одна молекула води відщеплює іон  $\text{H}^+$  (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням  $\text{H}_3\text{O}^+$ , – 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  $\text{pH}$  розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини  $\text{pH}$  користуються індикаторами – хімічна сполуками, яка дозволяє візуалізувати досягнення системою певного стану з відповідною величиною  $\text{pH}$  середовища.

Розчини з певною стійкою концентрацією іонів  $\text{H}^+$ , 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  $\text{pH}$  в області  $0 < \text{pH} < 7$ , і основні ( $7 < \text{pH} < 14$ ).

Солі, до складу яких входить катіон слабкої основи чи аніон слабкої 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, слабкої основи чи її основної солі) та, як правило, позначається на змінненні реакції середовища і  $\text{pH}$  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. До першого типу належать гідроліз за аніоном, якому підлягають солі, утворені сильними основами і слабкими кислотами, при цьому утворюється слабка кислота (чи кисла сіль), а розчин набуває лужної реакції середовища ( $\text{pH} > 7$ ). Якщо сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою, то гідроліз проходить за катіоном, при цьому утворюється слабка основа (чи основна сіль), а розчин набуває кислої реакції середовища,  $\text{pH} < 7$ . У випадку солей, утворених слабкими основами і слабкими кислотами, гідроліз відбувається одночасно за катіоном і за аніоном, при цьому продуктами є слабка основа (або основна сіль) і слабка кислота (або кисла сіль), а реакція середовища у розчині може бути нейтральною ( $\text{pH} = 7$ ), слабко кислою ( $\text{pH} \leq 7$ ) або слабко лужною ( $\text{pH} \geq 7$ ).

Кількісно здатність солей до гідролізу описується константою та ступенем гідролізу.

## 6.9 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

- 1 На які групи поділяються речовини залежно від електропровідності та особливостей передачі електричного струму?
- 2 Які речовини називаються неелектролітами?
- 3 Що називається електролітом, електролітичною дисоціацією?
- 4 У чому різниця між істинними та потенційними електролітами, між процесами дисоціації та іонізації?
- 5 Викладіть основні положення теорії слабких електролітів.
- 6 Охарактеризуйте ступінь дисоціації та її залежність від різних чинників.
- 7 Який фізичний зміст константи рівноваги?

- 8 Сформулюйте закону розведення Оствальда, виведіть його математичний вираз і зазначте межі застосування.
- 9 Які речовини належать до кислот з точки зору теорії електролітичної дисоціації? Охарактеризуйте їх властивості. На які групи поділяються кислоти за основністю?
- 10 Які речовини належать до основ з точки зору теорії електролітичної дисоціації? Охарактеризуйте властивості основ. На які групи поділяються основи за кислотністю?
- 11 Що таке амфоліти – амфотерні гідроксиди? Наведіть приклади.
- 12 Охарактеризуйте властивості середній, кислих і основних солей.
- 13 Викладіть основні положення теорії сильних електролітів.
- 14 Охарактеризуйте поняття: уявний ступінь дисоціації, іонна атмосфера, активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину.
- 15 Що є умовою перебігу іонних реакцій у розчинах?
- 16 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.
- 17 Як впливає введення однойменних іонів у розчин слабого електроліту на ступінь його дисоціації?
- 18 В який бік зміщується рівновага у розведеному розчині: а) слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при введенні іонів  $\text{H}^+$  чи  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ; б) слабкої основи  $\text{NH}_4\text{OH}$  при введенні іонів  $\text{OH}^-$  і  $\text{NH}_4^+$ ?
- 19 Що називається добутком розчинності? Запишіть вирази добутків розчинності для малорозчинних сполук: а)  $\text{PbI}_2$ ; б)  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; в)  $\text{BaCrO}_4$ ; г)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .
- 20 Проаналізуйте здатність води до дисоціації.
- 21 Що називається автопротолизом води?
- 22 Виведіть вираз іонного добутку води.
- 23 Що називається водневим показником і гідроксильним показником?
- 24 В яких межах змінюється величина водневого показника у лужних, нейтральних і кислих середовищах?
- 25 Що називається індикатором. Наведіть приклади кислотно-основних індикаторів, зазначте змінення їх забарвлення залежно від реакції середовища.
- 26 Як впливає введення однойменних іонів у розчин слабого електроліту на ступінь його дисоціації?
- 27 Які розчини називаються буферними? На які типи вони поділяються, за якими ознаками?
- 28 Наведіть приклади кислотних і основних буферів.
- 29 Розберіть механізм дії кислотного буферу при додаванні до нього невеликих кількостей лугу чи сильної кислоти.
- 30 Складіть рівняння реакцій, що пояснює механізм дії фосфатного буферного розчину, що містить суміш  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , при додаванні невеликих кількостей кислоти чи лугу.
- 31 Складіть рівняння реакцій, що пояснюють механізм дії карбонатного буферного розчину, який містить суміш  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{NaHCO}_3$ , при додаванні невеликих кількостей кислоти чи лугу.
- 32 Розберіть механізм дії основного буферу при додаванні до нього невеликих кількостей лугу чи сильної кислоти.
- 33 Яку роль відіграють буферні розчини у живій природі, техніці та лабораторній практиці? Наведіть приклади.
- 34 Що називається гідролізом солей, на які типи він поділяється?
- 35 Які солі та чому не підлягають гідролізу?
- 36 Охарактеризуйте особливості гідролізу за аніоном на прикладі солей  $\text{NaCN}$  і  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Яке рН середовища встановлюється у розчинах солей цього типу?
- 37 Виведіть вираз константи гідролізу для першого типу солей (гідроліз за аніоном).



- 38 Охарактеризуйте особливості гідролізу за катіоном на прикладі солей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{ZnSO}_4$ . Яке рН середовища встановлюється у розчинах солей цього типу?
- 39 Виведіть вираз константи гідролізу для другого типу солей (гідроліз за катіоном).
- 40 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?
- 41 Виведіть вираз константи гідролізу для третього типу солей (гідроліз за катіоном і за аніоном).
- 42 Що називається ступенем гідролізу, який існує взаємозв'язок між ступенем і константою гідролізу.
- 43 Охарактеризуйте чинники, що здатні зміщувати гідролітичну рівновагу.