

«РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

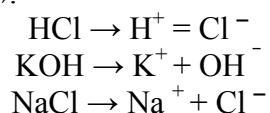
Английский учёный М.Фарадей в первой половине XIX века разделил вещества на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты – это вещества, неспособные проводить электрический ток ни в расплавах, ни в растворах. Это в основном органические вещества: спирты, кетоны, эфиры, сахара и т.п.

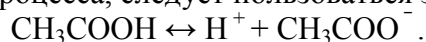
Электролиты – это вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток. Эти вещества имеют либо ионное строение, либо сильно полярные ковалентные связи. Это, прежде всего, соли, кислоты, щёлочи.

Способность проводить электрический ток расплавами и растворами электролитов объяснил шведский учёный С. Аррениус, создав теорию электролитической диссоциации. Приведём основные положения этой теории, сделав поправку на современные представления о теории электролитической диссоциации:

1. Молекулы электролитов в растворах самопроизвольно распадаются на ионы под действием молекул растворителя. Такой процесс называется электролитической диссоциацией (ЭД). Диссоциация молекул электролитов также может происходить при плавлении твёрдых электролитов (термическая диссоциация электролитов). Диссоциация процесс обратимый и равновесный. Это означает, что одновременно идут два противоположных процесса: а) распад молекул на ионы; б) объединение ионов в молекулы. В растворах сильных электролитов равновесие этого процесса сильно смещено вправо в сторону образования ионов, а в растворах слабых электролитов влево в сторону образования молекул электролита. Поэтому при записи процесса электролитической диссоциации сильных электролитов можно пользоваться вместо знака « \rightleftharpoons » знаком « \rightarrow »:



При записи процесса электролитической диссоциации слабого электролита, учитывая обратимость процесса, следует пользоваться знаком « \rightleftharpoons »:



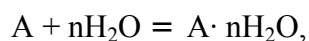
2. Ионы – это атомы или группы атомов, имеющие заряд. Ионы отличаются по составу и по строению от атомов. Ионы бывают: а) простые (K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , S^{2-}); б) сложные (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}); в) комплексные ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). В водных растворах ионы находятся в гидратированном состоянии.

3. В растворах и расплавах ионы движутся хаотично. Однако при пропускании через раствор или расплав электрического тока ионы начинают двигаться направленно: положительно заряженные ионы движутся к отрицательно заряженному электроду – катоду, поэтому их называют катионами; отрицательно заряженные ионы – к положительно заряженному

электроду – аноду, поэтому их называют анионами. Раствор или расплав электролита, в отличие от металлов, является проводником второго рода, так как в этих системах электрический ток переносят заряженные частицы – ионы.

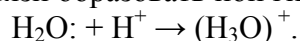
МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ВЕЩЕСТВ. ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ

Теория Аррениуса не отвечала на вопрос: какие причины обуславливают появление в растворах ионов и почему положительные ионы, сталкиваясь с отрицательными, не образуют нейтральных частиц. Сторонники химической теории растворов Менделеева настойчиво обращали внимание на роль растворителя в процессах диссоциации. В 1888 г. петербургский химик-академик В.А. Кистяковский выступил за объединение теории электролитической диссоциации с химической теорией растворов Д.И. Менделеева, выдвинув идею гидратации ионов в растворе. Эта идея получила своё развитие в работах русского химика И.А. Каблукова. Он показал, что ионы вступают во взаимодействие с водой, при этом образуются гидраты переменного состава. В общем виде это можно записать так:



где A – ион в растворе, n – число молекул с которыми этот ион взаимодействует, H_2O – молекула воды, $A \cdot nH_2O$ – гидрат. В дальнейшем было установлено, что такой же процесс идет и в неводных растворах, там соединения переменного состава называются сольватами.

Если в молекуле растворяемого вещества имеется атом водорода, несущий достаточно высокий положительный заряд, то молекула воды может за счёт донорно-акцепторной связи образовать ион гидроксония $(H_3O)^+$:



Ион водорода H^+ в водном растворе существует только в гидратированном виде. Именно благодаря такому взаимодействию вода вызывает сильную диссоциацию некоторых веществ с полярными ковалентными связями.

Рассмотрим процесс диссоциации соединения с ионными связями на примере хлорида натрия. В узлах кристаллической решетки этого соединения находятся ионы: Na^+ и Cl^- .

Молекулы воды полярны, поэтому являются диполями. На одном конце диполя имеется частичный отрицательный заряд (δ^-), на другом (δ^+) – частичный положительный заряд.

При контакте кристалла хлорида натрия с полярными молекулами воды начинают разрушаться водородные связи между молекулами воды, они начинают ориентироваться своими полюсами относительно ионов на поверхности кристалла отрицательными полюсами подходят к катионам натрия (Na^+), а положительными к поворачиваются к анионам (Cl^-). При этом ослабляется связь между ионами в кристалле, кристаллическая решетка разрушается, ионы переходят в раствор. Там они подвергаются процессу гидратации, связываются и окружаются молекулами воды. Такие ионы называются гидратированными. Гидратация обусловлена донорно-акцепторным, диполь-дипольным и другими видами взаимодействия между частицами, иногда она проходит и за счёт образования водородных связей. При гидратации молекулы воды не разрушаются (в отличие от процесса гидролиза и других реакций с участием молекул воды). Гидратная оболочка во много раз

ослабляет взаимодействие между ионами, не даёт им соединяться друг с другом. Диссоциация ионных соединений в водном растворе проходит ит полностью.

Существенную роль в процессе диссоциации играет диэлектрическая проницаемость воды (ϵ). Диэлектрическая проницаемость ϵ показывает, во сколько раз силы взаимодействия между заряженными частицами в данной среде будут слабее, чем в вакууме. У воды $\epsilon = 81$ (при 20^0 C), это означает, что сила взаимодействия между ионами в воде будет в 81 раз слабее, чем в вакууме.

Итак, в ходе взаимодействия ионного кристалла с молекулами воды проходят следующие процессы:

1. Происходит разрушение водородных связей между молекулами воды.
2. Диполи воды ориентируются соответствующим образом относительно ионов кристаллической решетки диссоциирующего вещества.
3. Идёт распад решетки и гидратация ионов (растворение и диссоциация для ионных соединений совпадают).
4. Эти процессы идут одновременно.

Процесс гидратации идёт самопроизвольно, так как это процесс энергетически выгодный, он сопровождается выделением энергии. Эта энергия компенсирует затраты энергии на разрушение кристаллической решетки вещества. В этом случае процесс растворения электролита – процесс экзотермический. Если же энергия гидратации не может полностью компенсировать затраты энергии на разрушение кристаллической решетки, то процесс растворения электролита является эндотермическим.

При растворении в воде веществ с полярной ковалентной связью происходит взаимодействие полярных молекул воды с полярными молекулами электролита. Например, при растворении HCl в воде изменяется характер связи в молекуле HCl: связь H – Cl становится более полярной, а затем переходит в ионную и разрывается. Образующиеся ионы гидратируются молекулами воды. По такому механизму диссоциируют бескислородные кислоты, кислородсодержащие кислоты и другие полярные электролиты. Диссоциация электролитов с полярной связью может быть полной или частичной. Это зависит от степени полярности связей в молекулах электролита.

СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

Электролиты диссоциируют на ионы не одинаково: одни полностью распадаются на ионы, другие только частично. Первые являются сильными электролитами, вторые – слабыми. С позиций современной электростатической теории считается, что сильные электролиты диссоциируют необратимо, слабые – обратимо.

Количественной характеристикой процесса электролитической диссоциации является «степень электролитической диссоциации». Дадим определение этой величины с учётом строения электролита:

а) для молекулярных веществ:

СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ (α) –
ОТНОШЕНИЕ ЧИСЛА РАСПАВШИХСЯ НА ИОНЫ

МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОЛИТА К ОБЩЕМУ ЧИСЛУ
МОЛЕКУЛ, ПОСТУПИВШИХ В РАСТВОР.

б) для ионных веществ:

СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ (α) –
ОТНОШЕНИЕ ЧИСЛА РАСПАВШИХСЯ НА ИОНЫ
ФОРМУЛЬНЫХ ЕДИНИЦ (ИОННЫХ ПАР) К ОБЩЕМУ ЧИСЛУ
ФОРМУЛЬНЫХ ЕДИНИЦ (ИОННЫХ ПАР) ЭЛЕКТРОЛИТА,
ПОСТУПИВШИХ В РАСТВОР.

число распавшихся на ионы молекул (формульных единиц)

число всех молекул (формульных единиц), поступивших в раствор

где α – степень электролитической диссоциации.

Отсюда следует, что $0 < \alpha \leq 1$, если эту величину выразить в процентах, то $0\% < \alpha \leq 100\%$.

Степень электролитической диссоциации зависит от:

- природы растворителя
- природы растворяемого вещества (например, степень диссоциации **НСООН** при одинаковых условиях больше степени диссоциации **СН₃СООН**)
- температуры (при повышении температуры степень диссоциации, как правило, увеличивается)
- концентрации раствора (при разбавлении раствора до определённого предела, степень диссоциации увеличивается, т.к. увеличиваются расстояния между ионами в растворе и уменьшается возможность их соединения в молекулы).

Классификация электролитов по силе

Степень электролитической диссоциации определяется при 18⁰ С, в растворах с концентрацией 0,1 моль/л электролита. По величине степени электролитической диссоциации электролиты делят на три группы.

- I. **Сильные электролиты** – это электролиты, степень диссоциации которых в 0,1М водном растворе больше 30%.
- II. **Слабые электролиты** – это электролиты, степень диссоциации которых в 0,1 М водном растворе меньше 3%.

III. Электролиты, степень диссоциации которых лежит в интервале 3 – 30% являются электролитами средней силы.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО СИЛЕ

ЭЛЕКТРОЛИТЫ	
СЛАБЫЕ	СИЛЬНЫЕ
ПРОЦЕСС ДИССОЦИАЦИИ ОБРАТИМ ($\alpha < 3\%$)	ПРОЦЕСС ДИССОЦИАЦИИ НЕОБРАТИМ ($\alpha \rightarrow 100\%$)
Многие неорганические кислоты (H_2S , HCN , $HClO$); основания (за исключением щелочей); некоторые соли; практически все органические кислоты (CH_3COOH , CH_3CH_2COOH и другие); водный раствор аммиака: $NH_3 \cdot H_2O$; вода H_2O .	Щёлочи ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, кроме NH_4OH); средние растворимые соли; некоторые неорганические кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , $HClO_4$ и т.п.). Чтобы определить силу кислородсодержащей кислоты, надо: из числа атомов кислорода вычесть число атомов водорода, если это число больше или равно 2, то кислота сильная.

Примечание.

Малорастворимые соли, основания и другие соединения с ионным типом связи являются сильными электролитами. Например, $Ca(OH)_2$.

У слабых электролитов процесс диссоциации обратим, поэтому силу электролита можно охарактеризовать, применив к процессу диссоциации закон действующих масс, с помощью константы химического равновесия, называемой в данном случае – константой диссоциации. Чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит. Например, диссоциация фтористоводородной кислоты проходит так:



Константа диссоциации для такого обратимого процесса может быть записана так:

$$K_{HF} = [H^+] [F^-] / [HF]$$

где $[H^+]$ и $[F^-]$ – равновесные концентрации ионов в растворе, а $[HF]$ – равновесная концентрация молекул. В отличие от степени диссоциации константа диссоциации не зависит от концентрации раствора. Это позволяет вывести математическую зависимость между K и α . Для очень слабых электролитов, когда $\alpha \ll 1$, то, следовательно, $K = c \cdot \alpha^2$. Поскольку величина K не зависит от концентрации, из уравнения можно сделать вывод:

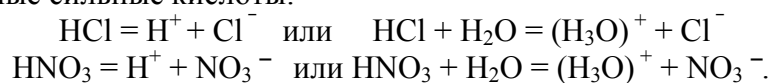
С РАЗБАВЛЕНИЕМ РАСТВОРА, Т.Е. С УМЕНЬШЕНИЕМ
КОНЦЕНТРАЦИИ СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА УВЕЛИЧИВАЕТСЯ.

КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ В СВЕТЕ ТЕОРИИ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

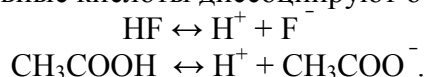
КИСЛОТЫ – это электролиты, образующие при диссоциации в водных растворах из катионов – только катионы водорода H^+ (точнее – катионы гидроксония H_3O^+).

Приведём примеры диссоциации кислот:

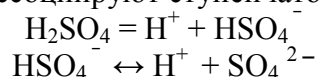
Одноосновные сильные кислоты:



Слабые одноосновные кислоты диссоциируют обратимо:



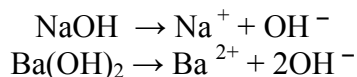
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Суммарное уравнение:

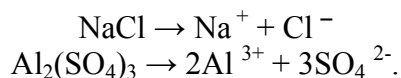


ОСНОВАНИЯ – это электролиты, образующие из анионов только гидроксид-анионы OH^- . Например:

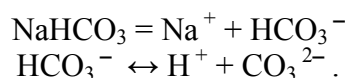


СОЛИ – это электролиты, диссоциирующие в водном растворе на катионы металлов и анионы кислотного остатка.

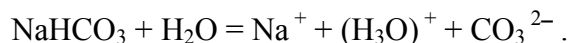
Средние (нормальные) соли диссоциируют полностью и необратимо на катионы металлов и анионы кислотного остатка:



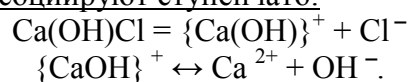
Кислые соли – электролиты, образующие при диссоциации в водном растворе, помимо катионов металлов и анионов кислотных остатков, ещё и катионы H^+ ; они диссоциируют ступенчато:



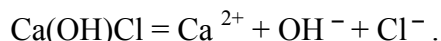
Суммарное уравнение:



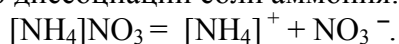
Основные соли – электролиты, образующие при диссоциации в водном растворе катионы металлов, анионы кислотных остатков и гидроксид-ионы; они диссоциируют ступенчато:



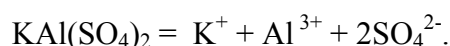
Суммарное уравнение:



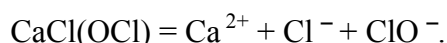
Соли аммония вместо катиона металла содержат катион аммония $[\text{NH}_4]^+$. Приведём пример диссоциации соли аммония:



Двойные соли – соли, которые при диссоциации образуют катионы нескольких металлов (или аммония и какого-то металла) и анионы кислотного остатка:



Смешанные соли – соли, при диссоциации которых образуются катионы какого-то металла и анионы нескольких кислотных остатков:



РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Реакции между ионами в растворе называют реакциями ионного обмена. Реакции ионного обмена идут в направлении связывания ионов.

Реакция между электролитами в растворе возможна, т.е. практически необратима, если один из продуктов уходит из сферы реакции: выпадает в осадок, выделяется в виде газа или является малодиссоциирующим соединением.

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

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

Рассмотрим примеры:

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



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



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



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

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ. Рассмотрим реакцию:



Эта реакция также представляет собой реакцию обмена, в которой CaCO_3 – малорастворимое вещество, H_2O – слабый электролит, а CO_2 – газообразное вещество, которое не является электролитом.

Полное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



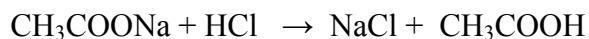
Сокращённое ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



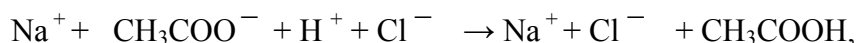
Оно передаёт сущность реакции: углекислый газ можно получать действием кислот на карбонаты. Реакция практически необратима, так как CO_2 удаляется в виде газа из реакционной системы.

3. ОБРАЗОВАНИЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

В реакции



уксусная кислота – слабый электролит, поэтому её необходимо записать в молекулярной форме, в то время как все другие вещества – соляная кислота и обе соли – сильные электролиты, которые следует представить в ионной форме. Полное ионно-молекулярное уравнение будет иметь следующий вид:



а сокращённое ионно-молекулярное уравнение

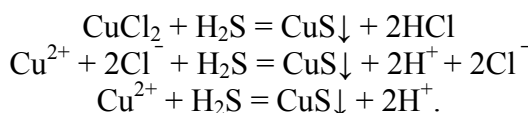
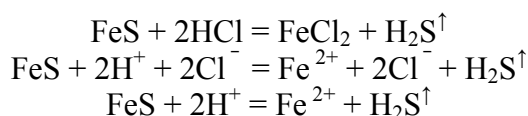


показывает, что реакция обмена имеет место, так как образуется слабый электролит – уксусная кислота.

Примечание.

Иногда реакции протекают с участием нерастворимых веществ или слабых электролитов в направлении более полного связывания ионов.

Например:



ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. **ПОНЯТИЕ О pH- СРЕДЫ**

Вода слабый электролит, диссоциирующий по схеме: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Установлено, что произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде является величиной постоянной, обозначаемой K_w и называемой ионным произведением воды:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

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

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \text{ и } [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$$

Отсюда следует, что для характеристики кислотности раствора (кислый, нейтральный, щелочной) достаточно указать концентрацию ионов водорода. В чистой воде при 25⁰С концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны и составляют:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, называются нейтральными. В кислых растворах концентрация ионов

H^+ выше, чем ионов OH^- , а в щелочных – концентрация ионов H^+ ниже концентрации OH^- . Поскольку концентрация ионов водорода выражается числом 10 в отрицательной степени и оперировать такой малой величиной неудобно, то для характеристики кислотности растворов был введён водородный показатель рН, представляющий собой десятичный логарифм концентрации ионов водорода с обратным знаком:

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

Очевидно, что для чистой воды при комнатной температуре $\text{pH} = 7$. В кислой среде $\text{pH} < 7$, а в щелочной $\text{pH} > 7$. Зная водородный показатель, легко определить при необходимости и гидроксильный показатель pOH . Если

$$\begin{aligned} K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14}, \text{ то} \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14, \text{ отсюда} \\ \text{pOH} &= 14 - \text{pH} \end{aligned}$$

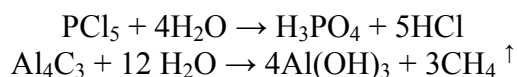
Одним из наиболее простых методов определения pH раствора является метод, основанный на изменении цвета индикаторов. Индикаторы – это слабые органические кислоты или основания, у которых недиссоциированные молекулы и ионы – продукты их диссоциации – имеют различную окраску.

При изменении кислотности раствора каждый индикатор изменяет свой цвет в определённой области значений pH , которая называется областью перехода данного индикатора. Форма индикатора, в которой он существует в растворе при значениях pH , меньших области перехода, называется его кислотной формой. Форма, в которой индикатор существует при значениях pH , больших области перехода, называется щелочной формой.

Например: лакмус в кислой среде имеет красную окраску, а в щелочной – синий; фенолфталеин в кислой среде бесцветный, в щелочной малиновый; метиловый оранжевый в кислой среде красный, а в щелочной – желтый.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

В общем случае *гидролизом* называется разложение какого-либо вещества под действием воды. Примером гидролиза могут служить такие процессы, как взаимодействие хлорида фосфора (V) с водой, взаимодействие карбидов металлов с водой и т.п.:



Рассмотрим частный случай гидролиза – гидролиз солей. Гидролиз соли представляет собой реакцию, обратную реакции нейтрализации. Если при реакции нейтрализации образуется соль и вода, то при взаимодействии соли с молекулами воды образуются кислота и основание, из которых была получена соль. Поскольку в водных растворах нормальные соли нацело ионизированы, то можно отдельно рассматривать гидролиз соответствующих ионов. Между ионом соли и окружающими его молекулами воды имеет место ион-дипольное взаимодействие, усиливающее поляризацию молекул воды. Если взаимодействие между ионом и молекулами воды достаточно сильное, то может произойти отрыв от молекулы воды протона (H^+) или гидроксид-иона (OH^-). Эти ионы становятся лабильными (подвижными). Оторвавшиеся от молекулы воды ионы H^+ и OH^- могут в свою очередь взаимодействовать с катионами металла или с анионами кислоты, присутствующими в растворе. Если в результате такого взаимодействия будут образовываться слабые электролиты (кислота или основание), то они будут находиться в растворе в виде молекул. Таким образом в результате такого процесса один из ионов (H^+ или OH^-) будет связываться катионом или анионом соли, поэтому концентрация этого иона в растворе будет понижаться, а концентрация другого (H^+ или OH^-) будет несколько больше. Отсюда ясно, что при этом будет меняться pH среды; среда будет становиться либо слабо кислой (если связывается ион OH^-), либо слабо щелочной (если связывается ион H^+). Поэтому процессу гидролиза соли можно дать и такое определение:

гидролизом называется процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, приводящий к изменению pH среды.

Рассматривая соль как соединение, образованное соответствующими катионом и анионом, можно сделать практический вывод, что *гидролизуются в заметной степени будут соли, соответствующие слабой кислоте или слабому основанию, или и тому и другому вместе.* Соли, соответствующие сильному основанию и сильной кислоте, практически не будут гидролизироваться. Например, ионам Na^+ и Cl^- соответствуют сильное основание и сильная кислота, являющиеся сильными электролитами (NaOH и HCl), поэтому в водном растворе хлорид натрия не гидролизован.

Рассмотрим следующие типичные случаи гидролиза солей.

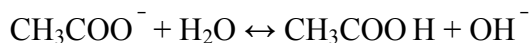
I. ГИДРОЛИЗ СОЛИ ПО АНИОНУ.

Ему подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (CH_3COONa , K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4 и др.). В этих случаях анион соли соединяется с протоном, оторвавшимся от молекулы воды, образуется слабый электролит, существующий преимущественно в молекулярной форме. Поэтому создаётся в растворе некоторый избыток ионов OH^- , среда становится щелочной ($\text{pH} > 7$). Рассмотрим примеры такого гидролиза солей.

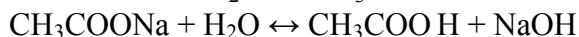
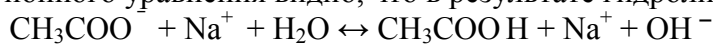
А) Рассмотрим гидролиз соли ацетата натрия, соль образована сильным основанием (NaOH) и слабой одноосновной кислотой (CH_3COOH). Соль диссоциирует в водном растворе по схеме:



Ион Na^+ не будет взаимодействовать с гидроксид-ионом, так как продукт взаимодействия сильный электролит - NaOH , присутствует в водном растворе в виде ионов. Напротив, ацетат-ион (CH_3COO^-) будет взаимодействовать с катионом водорода, так как образующийся продукт - CH_3COOH - является слабой кислотой, слабым электролитом, который преимущественно в растворе находится в виде молекул. Отсюда ясно, что в растворе концентрация ионов OH^- будет несколько выше, чем в чистой воде, а поэтому среда раствора будет щелочной. Это можно записать в виде следующего:

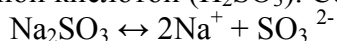


Из сокращённого ионного уравнения видно, что в результате гидролиза



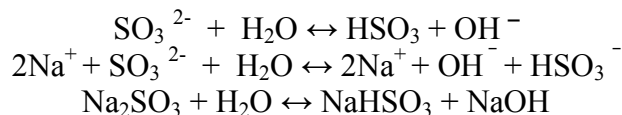
Из сокращённого ионного уравнения видно, что в результате гидролиза связываются ионы водорода и накапливаются свободные гидроксид-ионы. Это приводит к тому, что среда в растворе будет щелочной: концентрация ионов $\text{OH}^- >$ концентрации ионов H^+ .

Б) Рассмотрим гидролиз сульфита натрия; соль образована сильным основанием (NaOH) и слабой двухосновной кислотой (H_2SO_3). Соль диссоциирует по схеме:



Гидролизу подвергается анион соли, который, являясь анионом двухосновной кислоты, гидролизуется ступенчато

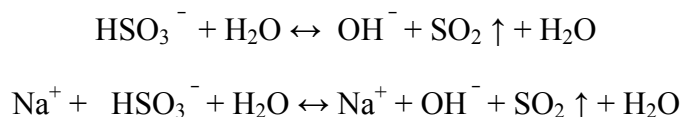
Первая ступень:



Вторая ступень:

Обсуждая процесс гидролиза нужно помнить, что в каждой реакции участвует только одна молекула воды.

Вторая ступень:





Вторая ступень практически не идёт. Её протекание возможно, например, при повышенных температурах.

В этом примере среда раствора опять является щелочной.

Гидролиз солей, образованных трёхосновными кислотами, может протекать в три ступени, четырёхосновными – в четыре ступени и т.д.

ВЫВОДЫ:

В результате гидролиза соли, образованной сильным одноосновным основанием и слабой одноосновной кислотой, образуются основание (сильный электролит) и кислота (слабый электролит), реакция среды щелочная.

В результате гидролиза соли, образованной сильным одноосновным основанием и слабой многоосновной кислотой, образуется сильное основание (сильный электролит) и кислая соль. Реакция среды – щелочная.

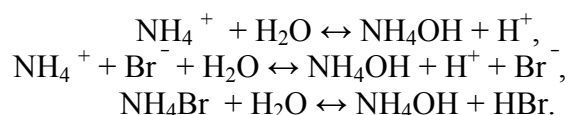
II. ГИДРОЛИЗ СОЛИ ПО КАТИОНУ

Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Br , CuCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и т.п.).

А) Рассмотрим гидролиз соли NH_4Br . Соль образована слабым основанием (NH_4OH) и сильной одноосновной кислотой (HBr), диссоциирует соль по схеме:



Гидролизу подвергается катион соли по уравнению:



Из сокращённого ионного уравнения видно, что в результате гидролиза связываются гидроксид-ионы, а ионы H^+ остаются в растворе в свободном виде. Поэтому в таком растворе среда будет кислая: концентрация ионов H^+ будет больше, чем концентрация ионов OH^- .

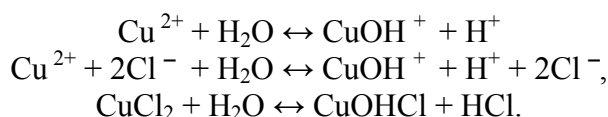
Б) Рассмотрим гидролиз соли CuCl_2 . Соль образована сильной кислотой (HCl) и слабым двухкислотным основанием ($\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Соль диссоциирует по уравнению:



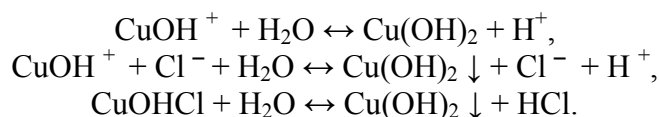
Гидролиз проходит ступенчато, так как соль образована катионом меди (II).

Первая ступень:



Сокращённое ионное уравнение гидролиза соли показывает, что катион соли связывает ионы OH^- , поэтому увеличивается концентрация ионов H^+ и среда делается кислой.

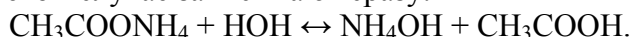
Вторая ступень:



Среда будет кислая, так же как и в случае соли NaBr.

III. ГИДРОЛИЗ СОЛИ ПО КАТИОНУ И АНИОНУ

Ему подвергаются соли образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Например: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ и т.п. Гидролиз таких солей протекает намного глубже, чем в случае солей, соответствующих одному слабому электролиту, однако среда раствора может быть даже нейтральной, если оба образующихся электролита (основание и кислота) являются электролитами приблизительно одинаковой силы. Для оценки силы слабых электролитов нужно знать значения их констант диссоциации. Например, раствор ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($c = 0,1$ моль/л) имеет реакцию среды,, близкую к нейтральной. Это связано с тем, что константы диссоциации слабых электролитов, образующихся при гидролизе этой соли, имеют одинаковые значения ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Уравнение реакции гидролиза соли в этом случае записывают сразу:

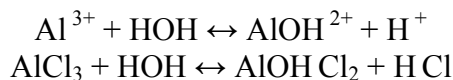


Если же основание представляет собой более слабый электролит, чем кислота, то раствор имеет слабокислую реакцию $\{(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}\}$, и, наоборот, если кислота представляет собой более слабый электролит, чем основание, то раствор имеет слабощелочную реакцию, как, например, раствор цианида аммония NH_4CN .

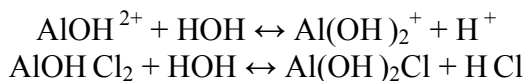
Если же катионы или анионы многозарядны, то гидролиз протекает ступенчато, промежуточными продуктами гидролиза будут основные соли этих металлов или кислые соли, если соль образована многоосновными кислотами:

А) гидролиз соли AlCl_3 :

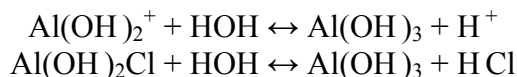
Первая ступень:



Вторая ступень:

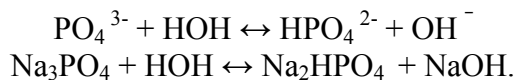


Третья ступень:

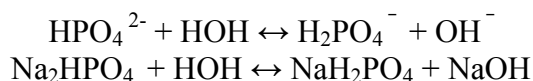


Б) Гидролиз соли Na_3PO_4 :

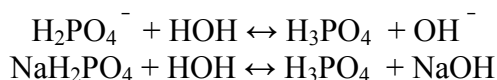
Первая ступень:



Вторая ступень:



Третья ступень:



При комнатной температуре в большинстве случаев практически реализуется только первая ступень гидролиза, так как в результате её в растворе создаётся значительная концентрация продуктов гидролиза – ионов H^+ и OH^- , подавляющих следующие стадии гидролиза, смещая их равновесие, согласно принципу Ле Шателье, практически нацело влево. Вторая, а тем более третья ступень реализуется лишь в ничтожной степени. Поэтому для установления характера среды в растворе достаточно лишь рассмотреть лишь первую ступень гидролиза.

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

Другой пример: при гидролизе карбонатов щелочных металлов содержание молекул H_2CO_3 (CO_2) в растворе ничтожно. Поэтому при растворении карбоната натрия в воде выделения CO_2 из раствора не наблюдается.

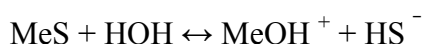
Однако, полный гидролиз может протекать, но лишь в том случае, если соль соответствует слабому основанию (в случае многозарядных ионов) и одновременно очень слабой кислоте. Так, например, при внесении в воду сульфида алюминия – соль гидролизует практически полностью:



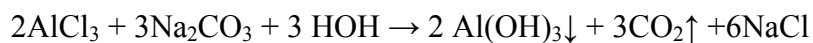
Вообще, практически нацело гидролизуются карбонаты и сульфиды трёхвалентных металлов (например, железа (III) и алюминия). Именно поэтому в таблице растворимости для соответствующих солей сделан прочерк – в водной среде они существовать не могут. Карбонаты двухвалентных металлов, соответствующих очень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



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



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



В ионной форме:

