

## Лекция №8. Реакции ионного обмена. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Индикаторы

С участием ионов могут протекать как обменные, так и окислительно-восстановительные реакции.

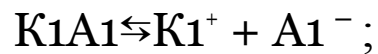
Реакции в растворах электролитов, при которых не изменяется заряд ионов, входящих в соединения, называются **ионообменными**. Например, взаимодействие электролитов в состоянии равновесия



Константа равновесия

$$K = \frac{[K_1A_2][K_2A_1]}{[K_1A_1][K_2A_2]} \quad (1)$$

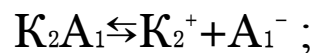
Чтобы узнать, в какую сторону смещено данное равновесие, рассмотрим диссоциацию каждого из 4-х электролитов:



$$K_{11} = \frac{[K_1^+][A_1^-]}{[K_1 A_1]}$$



$$K_{12} = \frac{[K_1^+][A_2^-]}{[K_1 A_2]}$$



$$K_{21} = \frac{[K_2^+][A_1^-]}{[K_2 A_1]}$$



$$K_{22} = \frac{[K_2^+][A_2^-]}{[K_2 A_2]}$$

Подставляя в уравнение (1) в

$$K = \frac{K_{11} \times K_{22}}{K_{12} \times K_{21}}$$

значения  $K$ , получим

Если  $K > 1$ , т.е.  $K_{11} \cdot K_{22} > K_{12} \cdot K_{21}$ , то равновесие смещено **вправо** (легче идёт прямая реакция).

Если  $K < 1$ , т.е.  $K_{11} \cdot K_{22} < K_{12} \cdot K_{21}$ , то равновесие смещено **влево** (в сторону обратной реакции).

При  $K \rightarrow \infty$  реакция будет **необратимой**.

Равновесие в ионообменных реакциях смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений.

**Ионообменные реакции** бывают:

- 1) обратимые;
- 2) необратимые.

**Реакции обмена** между сильными электролитами в растворах **протекают** до конца, или практически необратимы, когда ионы соединяются друг с другом и образуют:

- 1) осадок трудно растворимого вещества;
- 2) газ (легколетучее вещество);
- 3) слабый электролит (плохо диссоциирующее соединение);
- 4) комплексный ион.

В уравнениях ионных реакции формулы сильных электролитов записывают в диссоциированном виде, слабых – в недиссоциированном.

**В виде ионов** записывают формулы:

- сильных кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HI}$  и др.);
- сильных оснований (щелочей –  $\text{CsOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  и др.);
- растворимых в воде солей ( $\text{NaBr}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и др.).

**В виде молекул** записывают формулы:

- ВОДЫ;
- слабых кислот ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.);
- слабых оснований ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др.);
- малорастворимых солей ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeS}$  и др.);
- амфотерных гидроксидов ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и др.);
- формулы газообразных веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.);
- формулы оксидов металлов и неметаллов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и др.).

**Реакции обмена в растворах принято изображать тремя уравнениями:**

$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  – *полное молекулярное уравнение (п.м.у.)*

$\underline{\text{Na}^+} + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \underline{\text{Cl}^-} = \underline{\text{Na}^+} + \underline{\text{Cl}^-} + \text{H}_2\text{O}$  – *полное молекулярно-ионное уравнение (п.м.-и.у.)*

$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  – *сокращённое молекулярно-ионное уравнение (с.м.-и.у.)*

## Необратимые реакции

### 1. Реакции с образованием малорастворимых веществ, выпадающих в осадок

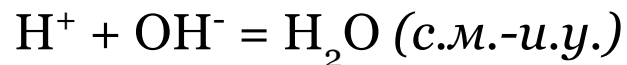
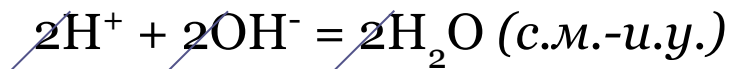
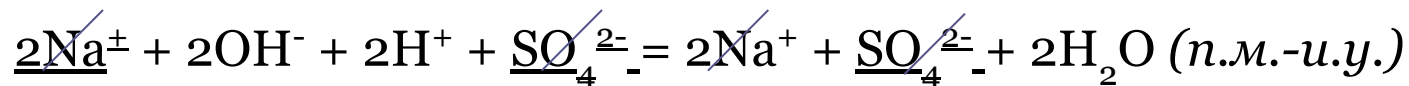
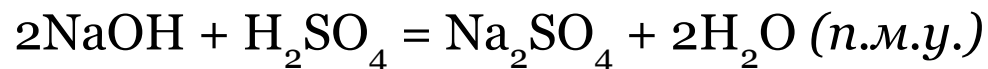
Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между нитратом серебра (I) и хлоридом натрия:



Эта реакция обмена необратима, потому что один из продуктов уходит из сферы реакции в виде нерастворимого вещества.

## 2. Реакции, идущие с образованием малодиссоциирующих веществ (слабых электролитов)

Составим молекулярное и ионное уравнения реакции нейтрализации между растворами гидроксида натрия и серной кислоты:

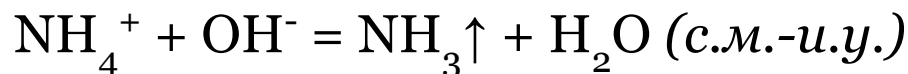
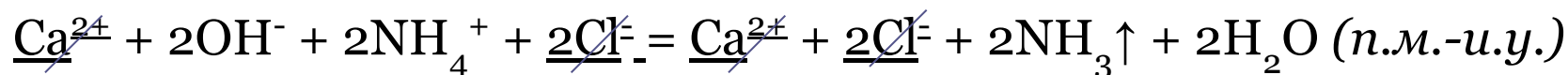
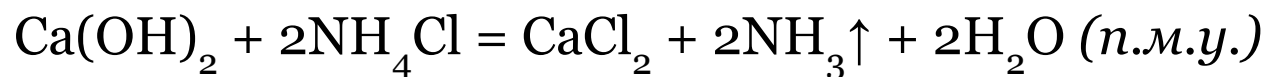


В результате реакции нейтрализации ионы водорода и гидроксид-ионы образуют малодиссоциирующие молекулы воды. Процесс нейтрализации идёт до конца, т.е. эта реакция необратима.



### 3. Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ

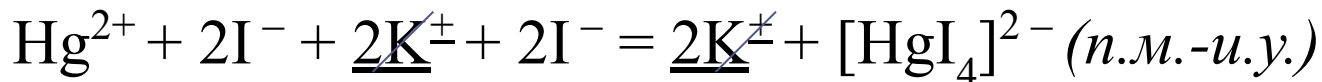
Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между растворами гидроксида кальция и хлорида аммония:



Эта реакция обмена необратима, потому что образуются газ аммиак и малодиссоциирующее вещество вода.

#### 4. Реакции, протекающие с образованием комплексного иона

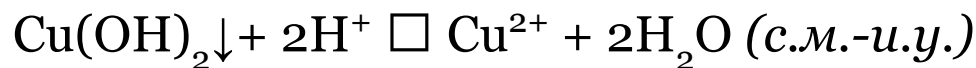
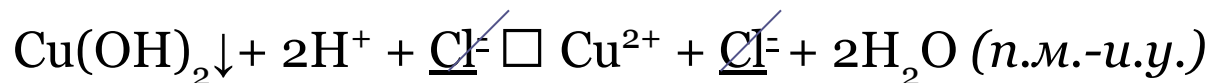
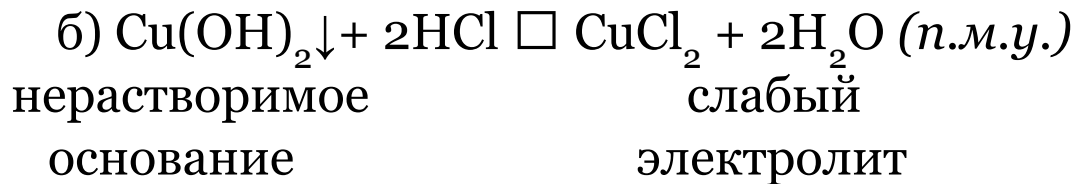
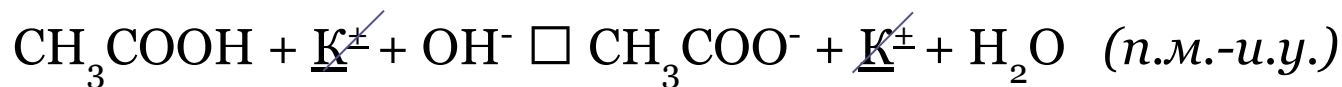
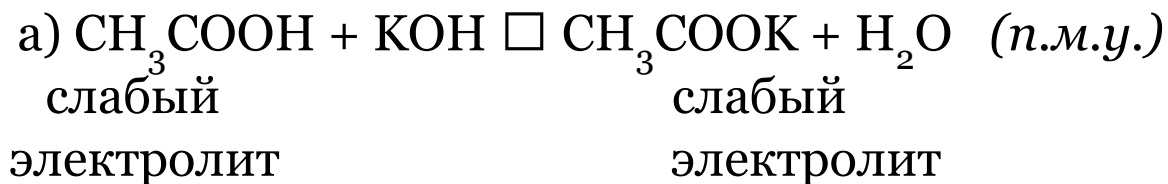
Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между растворами йодида ртути (II) и йодида калия:



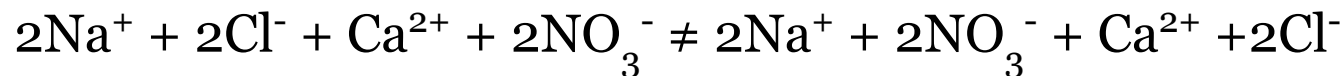
Эта реакция обмена необратима, потому что образуется устойчивая комплексная частица.

## Обратимые реакции

Если среди исходных веществ имеются слабые электролиты или малорастворимые вещества, то такие реакции являются обратимыми, т.е. до конца не протекают. Например:



Если исходными веществами реакций обмена являются **сильные электролиты**, которые при взаимодействии **не образуют** малорастворимых или малодиссоциирующих веществ, то такие **реакции не протекают**. При смешивании их растворов **образуется смесь ионов**, которые не соединяются друг с другом. Например:



Уравнения таких реакций обмена не пишут.

## Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом, который диссоциирует на ионы:



**Концентрация образующихся гидратированных ионов водорода и гидроксид-ионов** не велика. При 22°C она **составляет  $10^{-7}$  моль/л.**

Запишем выражение константы диссоциации воды

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

Учитывая, что концентрация воды мало меняется при диссоциации,  $[\text{H}_2\text{O}]$  можно считать постоянной величиной и включить в константу:

$$K_{\text{в}} = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (2)$$

Это произведение называется **ионным произведением воды**. При 22°C эта константа равна  $1 \cdot 10^{-14}$ :

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (3)$$

**Ионное произведение воды** – постоянная величина, как для чистой воды, так и водных растворов различных электролитов, и она часто используется в аналитических расчетах.

**Пример.** Вычислите концентрацию  $[\text{OH}^-]$  в 0,01 М бромоводородной кислоты, приняв степень ее диссоциации за 100 %.

**Решение.** Уравнение диссоциации кислоты



По формуле (3) рассчитываем концентрацию  $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{0,01} = 10^{-12} \text{ —}$$

## Водородный показатель

По кислотно-основным свойствам растворы обычно делят на кислые, нейтральные и щелочные. Это лишь качественная характеристика кислотности (основности) среды. Для количественной характеристики можно использовать молярную концентрацию ионов водорода. Удобно кислотность (основность) водных растворов выражать через десятичный логарифм концентрации ионов  $H^+$ , взятый с обратным знаком. Эта величина называется **водородным показателем**, её обозначают символом рН:

$$pH = - \lg[H^+]. \quad (4)$$

Таким образом, величина отрицательного логарифма молярной концентрации катионов водорода обозначается как рН ( $pH = -\lg[H^+]$ ) и называется **водородным показателем среды**.

А величина отрицательного логарифма молярной концентрации анионов гидроксила обозначается как рОН ( $pOH = -\lg[OH^-]$ ) и называется **гидроксидным показателем среды**.

Из сказанного очевидно, что

$$pH = 14 - pOH. \quad (5)$$

Если раствор **нейтральный**, т.е.  $[H^+] = [OH^-]$ , то  $pH = 7$ . В **кислом** растворе  $[H^+] > [OH^-]$ , следовательно,  $pH < 7$ . В **щелочном** растворе  $[H^+] < [OH^-]$  и  $pH > 7$ .

## Расчет pH в растворах сильных и слабых кислот

1. Поскольку диссоциация сильной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) протекает практически полностью, можно считать:  $[\text{H}^+] = C_{\text{кисл}}$ , где  $C_{\text{кисл}}$  - молярная концентрация кислоты.



**Расчет pH сильной кислоты** проводят по уравнению

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

где  $a_{\text{H}^+}$  - активная концентрация, моль/л.

2. **При расчете pH слабых электролитов** обычно принимают ионную силу раствора ( $I$ ) равной нулю, коэффициент активности ( $f$ ) равным 1 и  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ .



Концентрация ионов водорода в растворе слабых кислот определяют по закону разведения Оствальда:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{кисл}} = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}$$

где  $\alpha$  - степень диссоциации кислоты,  $C_{\text{кисл}}$  - молярная концентрация кислоты,  $K_{\text{кисл}}$  - константа диссоциации кислоты, характеризует силу кислоты: чем меньше константа диссоциации, тем слабее кислота.



## Расчет pH в растворах сильных и слабых оснований

1. Диссоциация сильного основания (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>) протекает практически полностью:



Можно считать, что  $[\text{OH}^-] = C_{\text{щел}}$ , где  $C_{\text{щел}}$  - молярная концентрация сильного основания (щелочи).

**Расчет pH раствора сильного основания** проводят по схеме:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg f_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

### 2. Расчет pH раствора слабого основания

Диссоциация слабого основания протекает незначительно, частично:



Молярную концентрацию гидроксид – ионов  $[\text{OH}^-]$  в растворе слабого основания рассчитывают по закону разведения Оствальда:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_{\text{осн}} = \sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации основания,  $C_{\text{осн}}$  – молярная концентрация основания,  $K_{\text{осн}}$  – константа диссоциации основания, характеризует силу основания: чем меньше константа диссоциации, тем слабее основание.

**Пример.** Считая диссоциацию гидроксида калия в воде полной, вычислите рН 0,001 М раствора КОН.

**Решение.** Определяем молекулярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе

$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] \cdot \alpha \cdot N(\text{OH}^-),$$

где  $\alpha$  - степень диссоциации;  $N(\text{OH}^-)$  – число ионов ( $\text{OH}^-$ ), образующихся при разложении одной молекулы КОН.

$$[\text{OH}^-] = 0,001 \cdot 1 \cdot 1 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Используя водородный показатель,

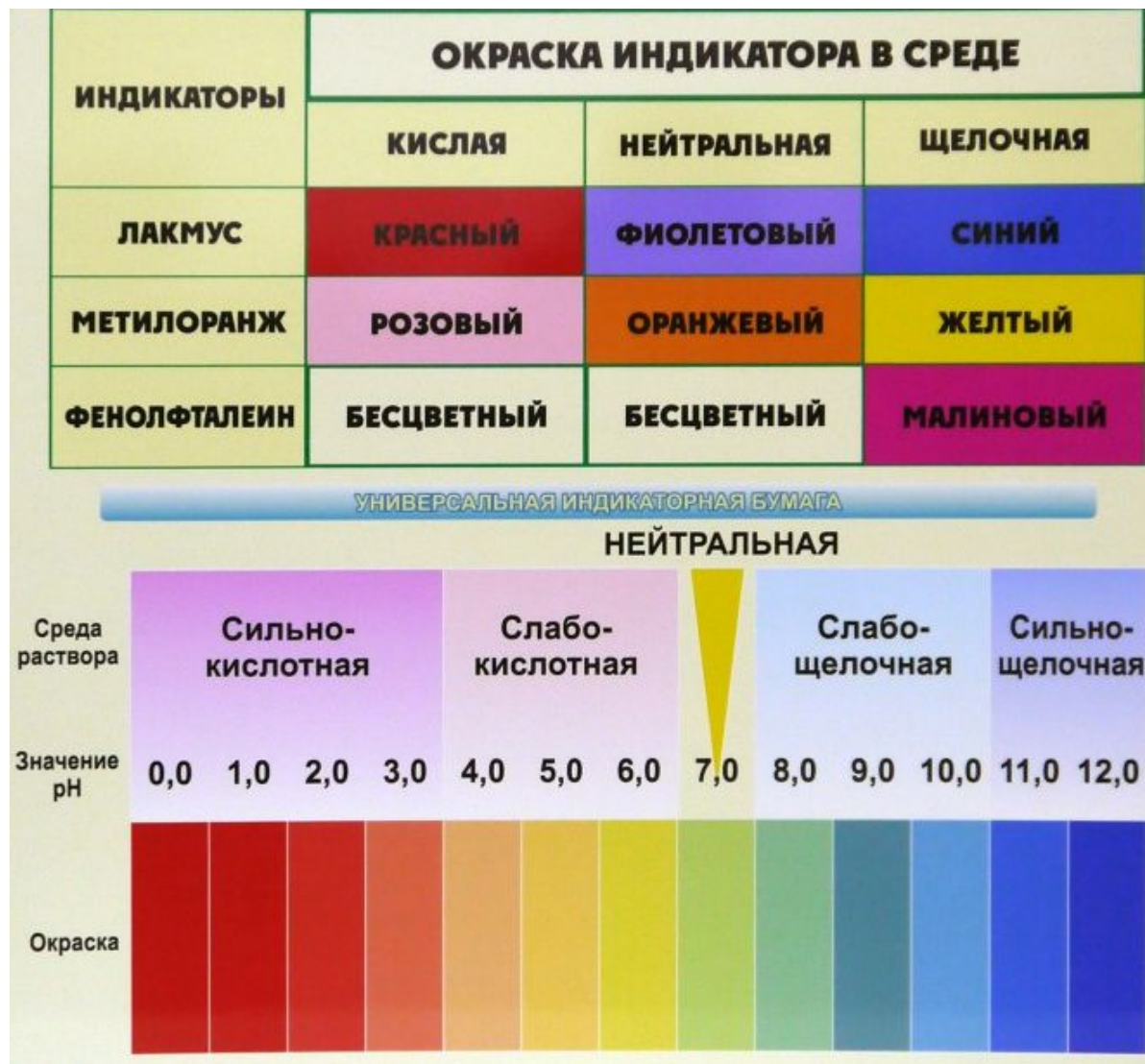
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11}$$

Определяем водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-11}) = 11.$$

## Индикаторы

Значение рН растворов можно экспериментально определить при помощи кислотно-основных **индикаторов** – веществ, которые изменяю окраску в зависимости от концентрации водородных ионов.



Каждый индикатор характеризуется определёнными интервалами рН раствора, при которых он изменяет свой цвет. Изменение цвета лакмуса от красного до синего происходит при рН от 5 до 8, метилового оранжевого – от розового до жёлтого – при рН от 3,1 до 4,4, фенолфталеина – от бесцветного до малинового – при рН от 8,3 до 9,8. Эти интервалы значений рН называются **областями перехода индикатора**. Более точно рН раствора измеряется с помощью электрического прибора – рН-метра (потенциометра).



## Вопросы по лекции

В день лекции до 20:00 свои листочки с решениями загрузить в личный кабинет. Листы подписать (Фамилия И.О., группа).

*Задание № 1.* Дайте определения: водородный показатель (рН), гидроксильный показатель (рОН).

*Задание № 2.* Вычислите концентрацию  $[\text{OH}^-]$  в 0,01 М йодоводородной кислоты, приняв степень ее диссоциации за 100 %.

*Задание № 3.* Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций между растворами азотной кислоты и гидроксида бария.