



РАСТВОРЫ

Гетерогенные равновесия растворов с осадком



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

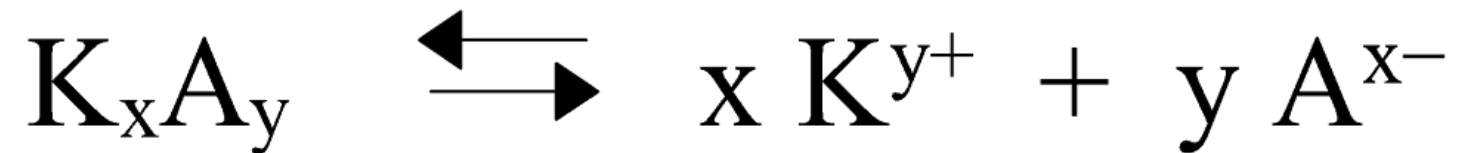
$[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ - равновесные концентрации ионов в растворе;
 $[\text{CaCO}_3]$ - концентрация вещества в осадке (в твердой фазе), она постоянна.

$$K \cdot [\text{CaCO}_3] = K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Произведение растворимости – это произведение концентраций ионов малорастворимого вещества в его насыщенном растворе в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	HgS	10^{-52}
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	10^{-23}

Связь между произведением растворимости и растворимостью осадка



$$K_{sp} = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

Обозначим молярную растворимость вещества через “S”. Тогда раствор будет содержать катионов $[K^{y+}] = xS$ (моль/л), анионов - $[A^{x-}] = yS$ (моль/л).

$$K_{sp} = [xS]^x [yS]^y$$

$$S = \frac{\sqrt[x+y]{\frac{K_{sp}}{x^x y^y}}}{x+y}$$

■ ПР позволяет вычислить концентрацию (растворимость) насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого электролита

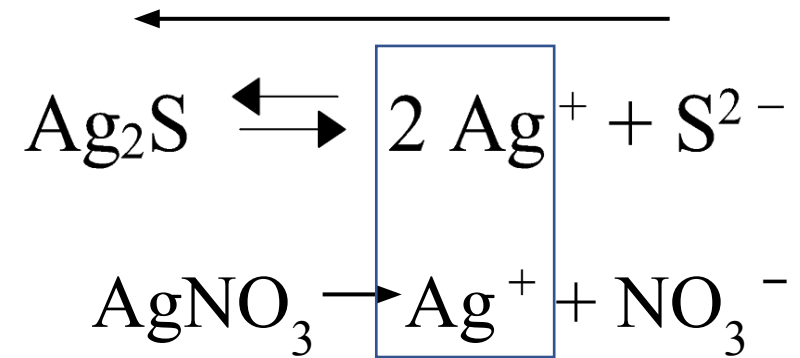
■ Пример

для AgCl $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ $P = \sqrt{ПР}$

для PbCl_2 $P = \sqrt[3]{ПР/4}$

для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $P = \sqrt[5]{ПР/108}$

В присутствии одноименных ионов
равновесие смещается в сторону образования
осадка (*эффект одноименного иона*).



В присутствии сильных электролитов, не содержащих общих ионов, подвижность ионов в растворе уменьшается и равновесие смещается в сторону большего растворения осадка (*солевой эффект*).

При добавлении к малорастворимому электролиту посторонней соли межйонные силы взаимодействия возрастают и коэффициенты активности ионов, составляющих молекулу малорастворимого электролита, уменьшаются до значений меньше единицы. Это вызывает увеличение растворимости электролита, так как раствор становится ненасыщенным вследствие введения посторонних ионов.

- По значениям ПР можно определять направление протекания ионнообменных реакций в растворах в тех случаях, когда и в левой, и в правой частях уравнения реакции находятся малорастворимые или практически нерастворимые вещества
- Пример

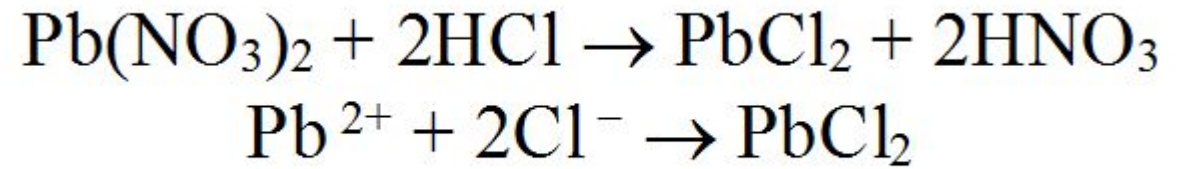


Реакция протекает в прямом направлении



Реакция протекает в обратном направлении
(в сторону менее растворимых веществ)

Образование осадков - реакции обмена



Условие образования осадка: произведение концентраций ионов в растворе должно быть больше, чем величина произведения растворимости данного соединения. Например,
$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 > K_{\text{sp}} (\text{PbCl}_2).$$

Условие растворения осадка: произведение концентраций ионов в растворе (P_i) меньше, чем величина произведения растворимости данного соединения ($[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 < K_{\text{sp}} (\text{PbCl}_2)$).

Последовательность осаждения ионов

- Если к раствору, содержащему смесь ионов, добавить ион, который осаждает каждый из них, то образование осадков малорастворимых электролитов происходит ступенчато (дробное осаждение)
- Первым осаждается тот электролит, для достижения ПР которого требуется наименьшая концентрация ионов осадителя

Пример

- Если к раствору, содержащему анионы Cl^- , Br^- , I^- , добавить ион-осадитель – Ag^+ , осадки будут выпадать в следующем порядке:

	AgI	AgBr	AgCl
ПР:	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$

Достижение полноты осаждения ионов

- Для достижения полноты осаждения одного вида ионов малорастворимого сильного электролита из его насыщенного раствора следует увеличить в растворе концентрацию другого вида ионов этого электролита



добавить $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



- Растворимость электролитов в воде уменьшается, если к их раствору добавить хорошо растворимые вещества (соли, спирт, ацетон) вследствие их гидратации

Задача. Выведите формулу зависимости произведения растворимости K_{sp} от растворимости S для Ag_2S .

Решение.



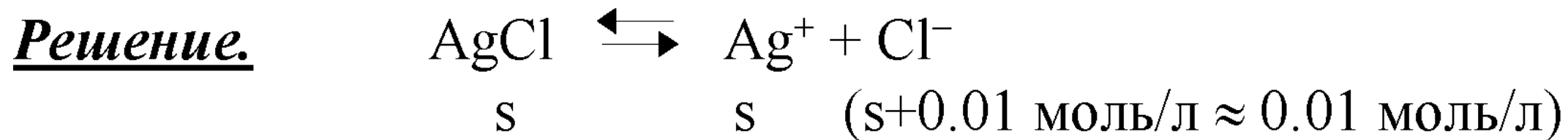
Согласно уравнению диссоциации соли,

$$[Ag^+] = 2S \text{ (моль/л)}, \quad [S^{2-}] = S \text{ (моль/л)}.$$

$$K_{sp} = (2S)^2 (S) = 4S^3, \quad \text{или}$$

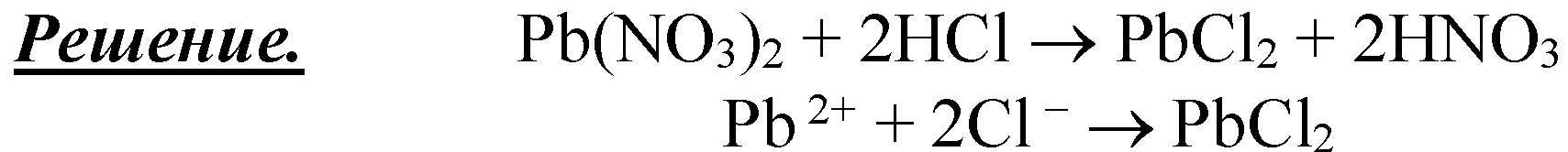
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

Задача. Вычислите растворимость AgCl в присутствии 0.01 М раствора HCl.



$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \cdot 0.01 = 1,6 \cdot 10^{-10}, \quad s = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Задача. Выпадет ли осадок PbCl_2 при смешивании равных объемов 0.01М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0.02М раствора of HCl ?



При смешивании равных объемов рстворов концентрации реагирующих веществ уменьшаются в 2 раза. Концентрации ионов в растворе составляют:

$$[\text{Pb}^{2+}] = C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0.01 / 2 = 0.005 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cl}^-] = C(\text{HCl}) = 0.02 / 2 = 0.01 \text{ моль/л}$$

Произведение концентраций ионов в растворе:

$$P_i = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 0.005 \times (0.01)^2 = 5 \cdot 10^{-7}$$

Из таблицы находим, что $K_{sp}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \cdot 10^{-5}$.

Так как $P_i < K_{sp}$, то осадок PbCl_2 не образуется.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

обменная реакция ионов соли с молекулами воды, приводящей к образованию молекул и ионов новых слабых электролитов.

- частный случай реакции ионного обмена
- одно из химических свойств солей

Основные правила написания реакций гидролиза:

1. Гидролизу подвергаются анионы слабых кислот и катионы слабых оснований, входящих в состав соли.

2. Гидролиз - процесс ступенчатый. На каждой ступени один гидролизующийся ион реагирует с одной молекулой воды.

3. В обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени. Гидролиз усиливается при нагревании и разбавлении растворов солей.

4. Гидролиз - процесс, как правило, обратимый, его равновесие можно смещать. Добавление одноименных ионов (H^+ или OH^-), выделяющихся в процессе гидролиза, смещает равновесие в сторону уменьшения гидролиза. Добавление противоположных ионов, связывающих выделяющиеся ионы H^+ и OH^- в молекулы воды, смещает равновесие в сторону усиления гидролиза.

Типы реакций гидролиза.

1. Соль образована ионами сильного основания и сильной кислоты (например, NaCl, KNO₃ и др.).

NaCl + H₂O → гидролиз не идет (NaOH - сильное основание, HCl - сильная кислота).

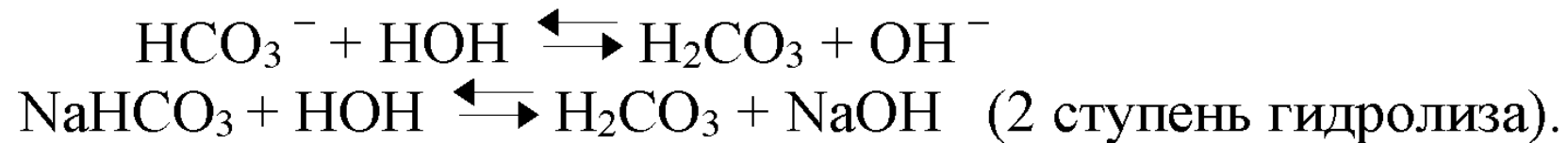
Среда нейтральная, pH=7

2. Соль образована ионами сильного основания и слабой кислоты (например, Na_2CO_3 , KSCN и др.).

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ гидролиз по аниону (NaOH - сильное основание, H_2CO_3 - слабая кислота).

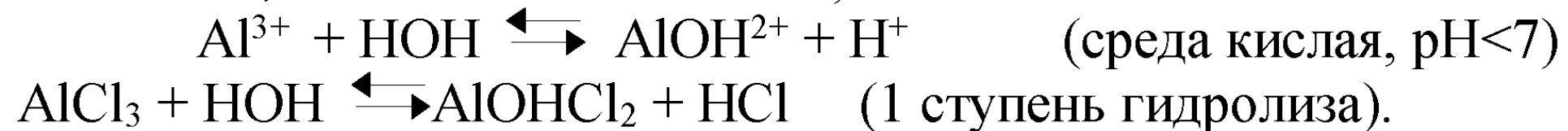


Добавление к раствору щелочей (NaOH), содержащих одноименные ионы (OH^-), вызывает ослабление гидролиза (смещение равновесия влево по принципу Ле Шателье). Добавление к раствору кислот усиливает гидролиз за счет реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, в результате которой концентрация ионов OH^- в растворе уменьшается, и равновесие гидролиза смещается вправо. Гидролиз усиливается и начинает идти по второй ступени:



3. Соль образована ионами слабого основания и сильной кислоты (например, AlCl_3 , FeSO_4 и др.).

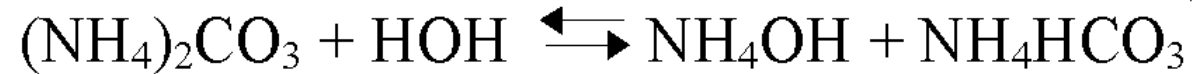
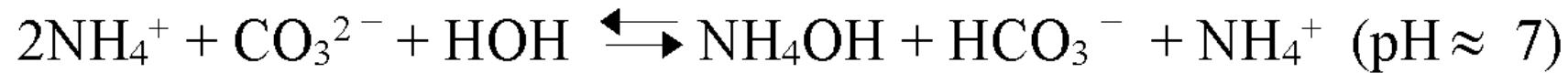
$\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ гидролиз по катиону ($\text{Al}(\text{OH})_3$ - слабое основание, HCl - сильная кислота).



4. Соль образована ионами слабого основания и слабой кислоты:

а) соль растворима в воде (например, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_2 и др.).

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ гидролиз идет сразу по катиону и аниону:



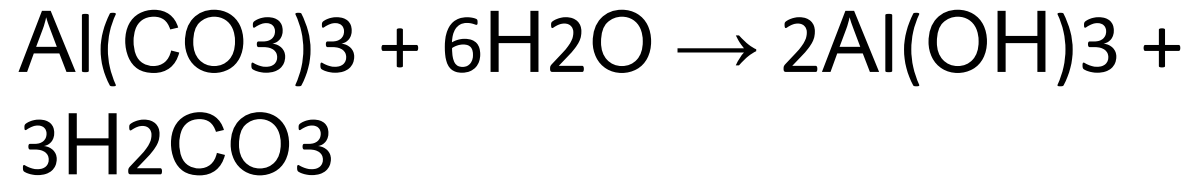
б) соль нерастворима в воде (например, FeS , ZnSiO_3 и др.).

$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ нерастворимые соли гидролизу не подвергаются.

в) соль разлагается водой (в таблице растворимости стоит прочерк, например, Fe_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и др.). Гидролиз таких солей идет необратимо и до конца: $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$

Соль гидролизуется полностью и необратимо если она образована:

- легколетучей или труднорастворимой кислотой (константа диссоциации не превышает 10^{-7})
- труднорастворимым основанием (константа диссоциации не превышает 10^{-8})



Глубина гидролиза

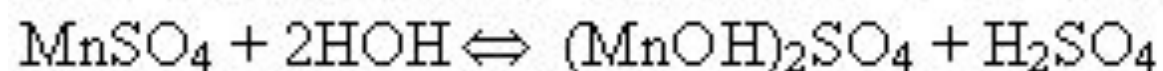
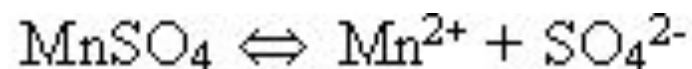
Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза. Глубина гидролиза зависит от соотношений значений константы гидролиза и константы диссоциации (чем больше разбавлен раствор, тем глубже протекает гидролиз), а также от температуры, природы ионов, образующих соль, и от растворимости соли в воде (концентрации раствора)



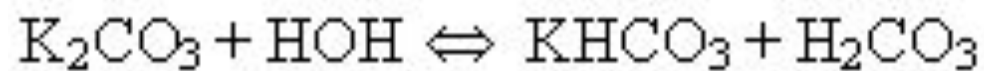
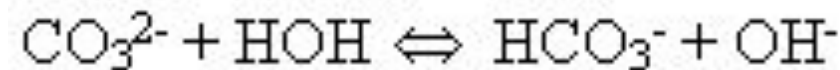
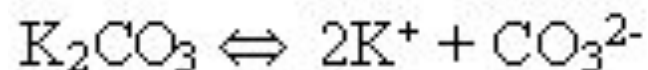
Алгоритм

написания ионного и молекулярного уравнений гидролиза соли

1. Определите, к какой группе относится каждая из предложенных солей.
2. Запишите уравнения диссоциации каждой соли.
3. Запишите уравнение диссоциации воды.
4. Запишите уравнение взаимодействия слабого иона с водой.
5. Определите характер среды.
6. По ионному уравнению составьте молекулярное уравнение.



$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ среда кислая

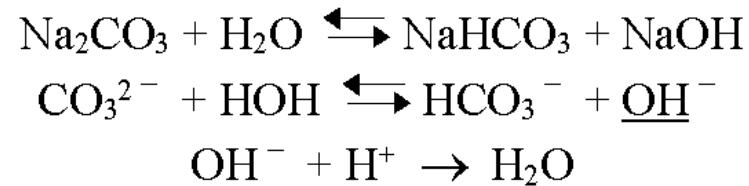


$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ среда щелочная

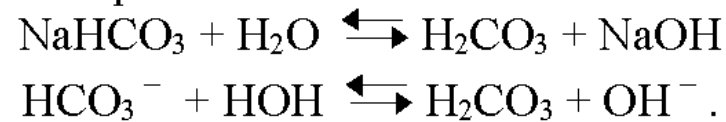
Смещение равновесия реакции гидролиза

Если в раствор гидролизующейся соли ввести реактив, связывающий образующиеся при гидролизе ионы H^+ или OH^- , то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью - до образования конечных продуктов.

Например, добавление к раствору карбоната натрия небольшого количества сильной кислоты приведет к усилению гидролиза за счет связывания образующихся в процессе гидролиза ионов OH^- :

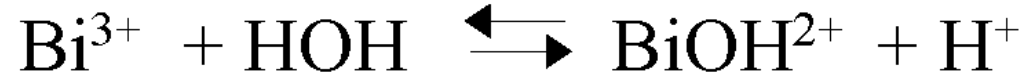


В результате становится возможной и вторая ступень гидролиза карбоната натрия:

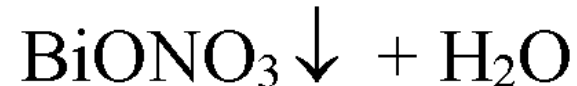
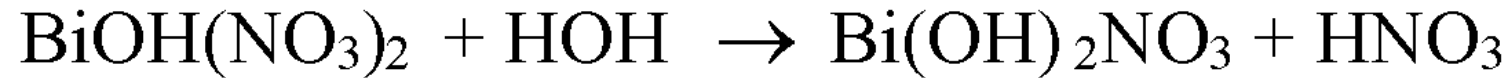


Добавляя к системе избыток одного из образующихся при реакции веществ (кислоты или щелочи), можно подавить гидролиз (сместить равновесие гидролиза в обратную сторону). Так, в случае карбоната натрия растворы щелочей ослабляют или даже полностью прекращают гидролиз соли.

Равновесие реакции гидролиза может смещаться в сторону его усиления, если продуктом одной из ступеней гидролиза будет малорастворимое соединение:



При разбавлении раствора равновесие реакции смещается вправо за счет образования осадка нитрата оксовисмута:



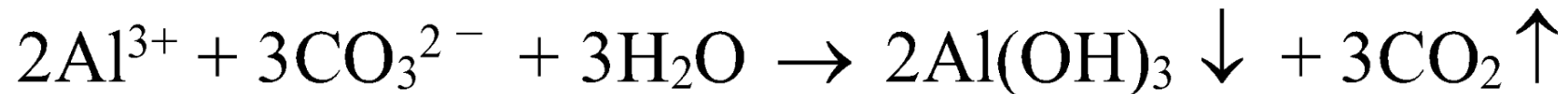
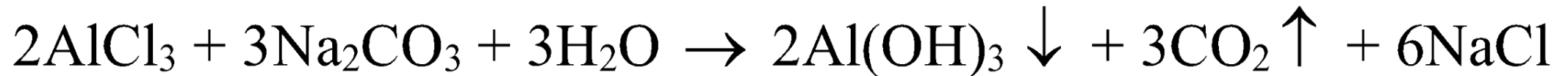
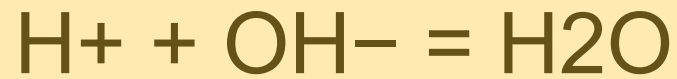
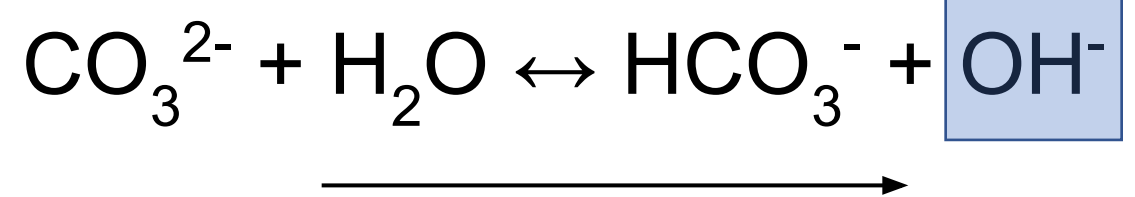
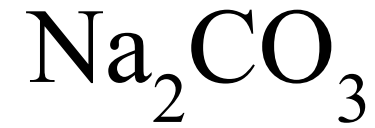
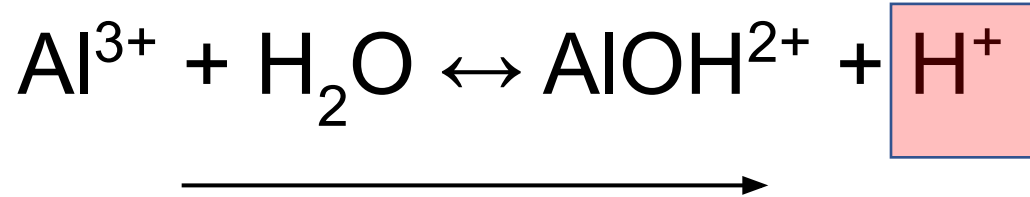
Гидролиз соли можно усилить также нагревая или разбавляя ее раствор.

Гидролиз усиливается при нагревании.

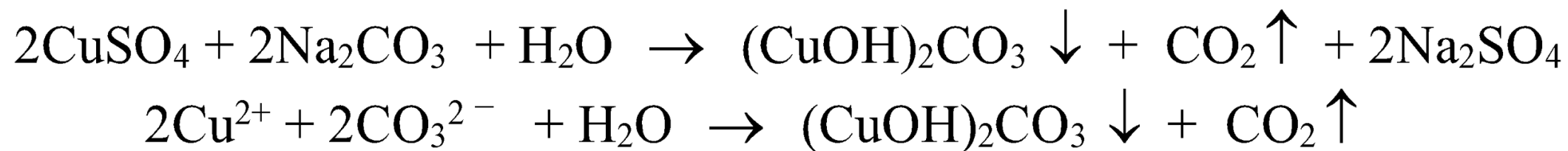
Гидролиз усиливается при разбавлении

Взаимный гидролиз

Ионы H^+ (или OH^-) можно связать в молекулы воды, вводя в раствор не только щелочь (или кислоту), но и другую соль, гидролиз которой приводит к накоплению в растворе ионов OH^- (или H^+); ионы H^+ и OH^- будут нейтрализовать друг друга, что вызовет взаимное усиление гидролиза обеих солей и в результате - образование конечных продуктов гидролиза (*взаимный гидролиз*).



В реакциях взаимного гидролиза в осадок выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза.



Практическое применение

Явление гидролиза широко используется в химическом анализе для обнаружения ионов, соли которых образуют при гидролизе нерастворимые соединения, для разделения ионов и для усиления / ослабления кислотности / щелочности водных растворов.

Гидролиз широко используется в процессах получения из отходов древесины, подсолнечной лузги, соломы, шелухи хлопка, кукурузной кочерыжки и другого непищевого сырья различных продуктов (метилового/этилового спирта, белковых дрожжей, глюкозы, и др.).

Гидролиз используется также для уменьшения жесткости воды при ее очистке

На реакциях гидролиза основаны процессы производства бумаги (гидролиз древесины), мыла (омыливание жиров - щелочной гидролиз), осахаривание крахмала, и др.

Даже в организмах живых существ протекают процессы гидролиза (белков, полисахаридов и других органических веществ)