Часть 2 курса «Неорганическая химия» 1 семестра

Растворы электролитов (продолжение)

Лекционный материал №2

План лекции 2:

1. первая кислотно-основная теория: теория Аррениуса – Брёнстеда;
2. реакции нейтрализации и гидролиза;
3. реакции с участием малорастворимых электролитов, в т. ч., с малорастворимыми кислотами и основаниями;
4. вторая кислотно-основная теория: теория Брёнстеда – Лоури.

1. Первая кислотно-основная теория:
теория Аррениуса – Брёнстеда (по умолчанию ей уже пользовались на прошлой лекции).

С. Аррениус

Кислота – это соединение, при ионизации которого образуются сольватированные ионы водорода H^+ и кислотного остатка A^-.

$HA \square H^+ + A^-$. Пример:

$H_2SO_3 \square H^+ + HSO_3^-$ ($A^- = HSO_3^-$)

Основание – это соединение, которое при ионизации дает анионы гидроксила OH^- и катионы M+.

$NH_3 \cdot H_2O \square NH_4^+ + OH^-$ (M+ =)

Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Пример:

$H_3AsO_4 = H^+ + H_2AsO_4^-$;

Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Пример:

$H_3AsO_4 = H^+ + H_2AsO_4^-$;

$$K_{a_1} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{H_2AsO_4^-}}{C_{H_3AsO_4}}; \quad K_{a_1} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Пример:

$$H_3AsO_4 = H^+ + H_2AsO_4^-;$$

$$K_{a_1} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{H_2AsO_4^-}}{C_{H_3AsO_4}}; \quad K_{a_1} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2AsO_4^- = H^+ + HAsO_4^{2-};$$

$$K_{a_2} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HAsO_4^{2-}}}{C_{H_2AsO_4^-}}; \quad K_{a_2} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Пример:

$$H_3AsO_4 = H^+ + H_2AsO_4^- ; \quad K_{a_1} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{H_2AsO_4^-}}{C_{H_3AsO_4}}; \quad K_{a_1} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2AsO_4^- = H^+ + HAsO_4^{2-} ; \quad K_{a_2} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HAsO_4^{2-}}}{C_{H_2AsO_4^-}}; \quad K_{a_2} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

$$HAsO_4^{2-} = H^+ + AsO_4^{3-} ; \quad K_{a_3} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{AsO_4^{3-}}}{C_{H_2AsO_4^{2-}}}; \quad K_{a_3} = 3,9 \cdot 10^{-12}$$

Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Примеры:

$H_3AsO_4 = H^+ + H_2AsO_4^-$; $K_{a_1} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{H_2AsO_4^-}}{C_{H_3AsO_4}}$; $K_{a_1} = 6,0 \cdot 10^{-3}$

$H_2AsO_4^- = H^+ + HAsO_4^{2-}$; $K_{a_2} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HAsO_4^{2-}}}{C_{H_2AsO_4^-}}$; $K_{a_2} = 1,1 \cdot 10^{-7}$

$HAsO_4^{2-} = H^+ + AsO_4^{3-}$; $K_{a_3} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{AsO_4^{3-}}}{C_{H_2AsO_4^{2-}}}$; $K_{a_3} = 3,9 \cdot 10^{-12}$

$Pb(OH)_2 = Pb(OH)^+ + OH^-$; $K_{b_1} = \frac{C_{Pb(OH)^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{Pb(OH)_2}}$; $K_{b_1} = 9,6 \cdot 10^{-4}$

$Pb(OH)^+ = Pb^{2+} + OH^-$; $K_{b_2} = \frac{C_{Pb^{2+}} \cdot C_{OH^-}}{C_{Pb(OH)^+}}$; $K_{b_2} = 4,0 \cdot 10^{-8}$

Константы диссоциации кислот (K_a) и оснований (K_b) – частные случаи константы ионизации K_C.

K_a – от англ. *acid* (кислота), K_b – *basis* (основание)

Продукты реакции нейтрализации – это соль + вода. В ионном виде реакция нейтрализации имеет вид

$$H^+ + OH^- \square H_2O.$$

Образование солей в реакциях нейтрализации имеет подчиненный характер, поскольку катион и анион остаются в растворе в ионном виде (для реакции с участием сильных электролитов).

Средние соли – это вещества, которые при ионизации в растворе (обычно практически полной) образуют катионы и анионы кислотных остатков: $NaI \rightarrow Na^+ + I^-$.

Кислые соли диссоциируют ступенчато, давая вначале катионы основных остатков, а затем – катионы водорода.

$KHCO_3 \rightarrow K^+ + HCO_3^-$; $HCO_3^- \square H^+ + CO_3^{2-}$.

Не всегда кислая соль придает раствору кислую реакцию!

Из прошлой лекции:

для $H^+ + OH^- \square H_2O$ $K_{w\,(25\,°C)} = 10^{-14}$; $\Rightarrow C_{H+} = K_w/C_{OH-}$.

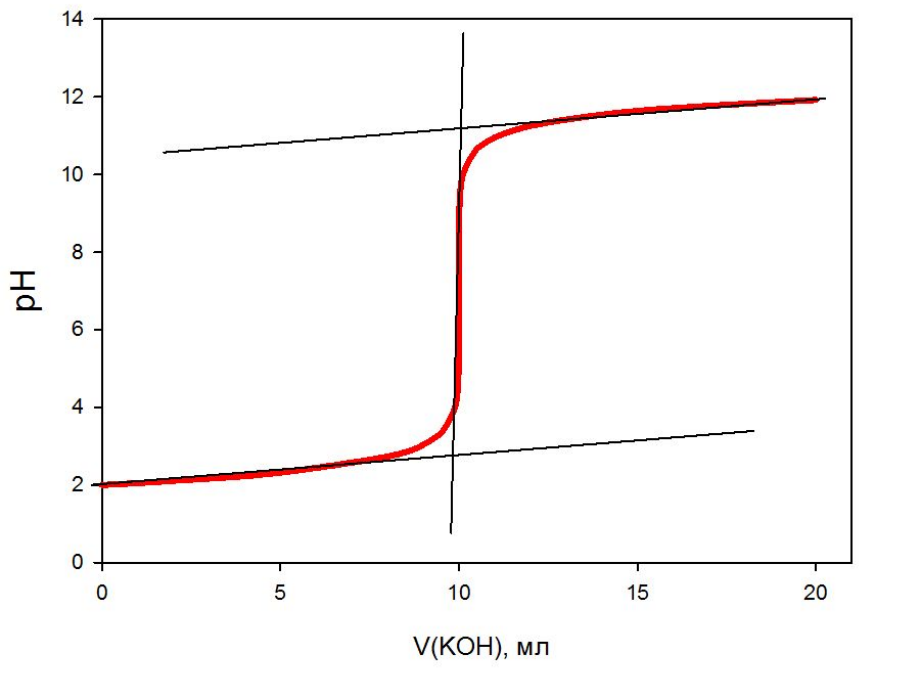
кислая среда | нейтральная | щелочная среда

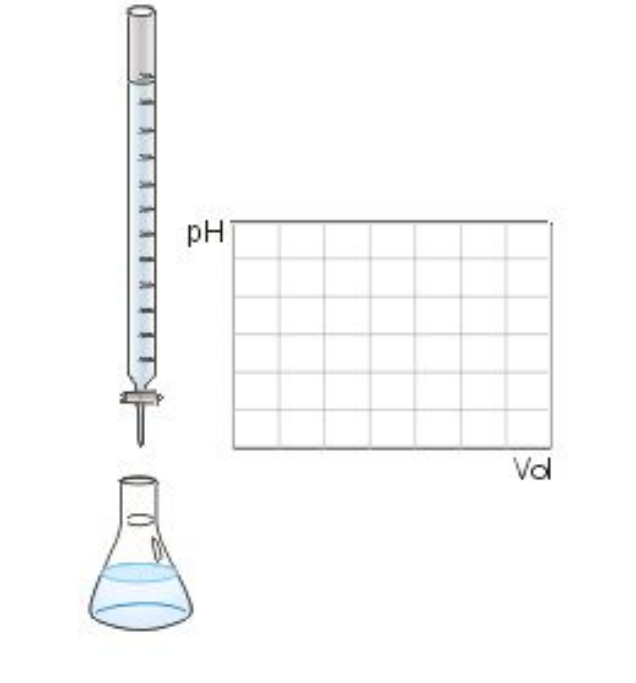
ось pH

< 7 | 7 | > 7

Кривая титрования раствора сильной кислоты раствором сильного основания (слева) и ход титрования (справа)

Для расчета: $C_1V_1 = C_2V_2$ (для многозарядных: $N_1V_1=N_2V_2$)





Задача о нейтрализации слабой кислотой слабого основания

Предположим, смешали равные объемы растворы аммиака и муравьиной кислоты с одинаковыми исходными концентрациями. Требуется найти pH раствора, если известно, что для диссоциации аммиака $K_b = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$, а для муравьиной кислоты $K_a = 1{,}80 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Кислота и основание взяты в стехиометрических количествах. Тогда можно записать:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCOOH \square H_2O + NH_4^+ + HCOO^-.$$

Равновесные концентрации: $C_0 - x$ $C_0 - x$ $const$ x x

Запишем возможные равновесия в растворе и выражения констант:

$$NH_3 \cdot H_2O \square NH_4^+ + OH^-$$

$$HCOOH \square H^+ + HCOO^-$$

$$H_2O \square H^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_3 \cdot H_2O}}; \quad K_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCOO^-}}{C_{HCOOH}};$$

$$\begin{cases} K_b = \dfrac{x \cdot C_{OH^-}}{C_0 - x} \\ K_a = \dfrac{x \cdot C_{H^+}}{C_0 - x} \\ K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} \end{cases}$$

В результате получаем систему из трех уравнений с тремя неизвестными.

Задача о нейтрализации слабой кислотой слабого основания (продолжение)

Решение этой системы дает:

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}; \quad C_{H^+} \approx 3{,}16 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} \approx 6{,}5;$$

$$x = \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} + 1}\right) \cdot C_0; \quad x = 0{,}998 \cdot C_0$$

Итого завершенность реакции составляет 99,8 (не 100 %)!

Вывод: даже нейтрализация кислот и оснований, близких к электролитам средней силы (не говоря уже нейтрализации совсем слабых кислот очень слабыми основаниями) не дает 100% нейтрализации. Часть непрореагировавших кислоты и основания остаются в растворе. А при разных константах диссоциации кислоты и основания эта часть заметно отклоняет pH от 7.

Гидролиз солей

Предположим, что имеется водный раствор муравьинокислого аммония с концентрацией C_0. Требуется рассчитать, какая часть этой соли превратиться в свободную кислоту и основание. Требуется также найти pH раствора.

Решение. Реакция оказывается противоположной той, что записана на пред-предыдущей странице. Обозначим концентрацию образующихся кислоты и основания за x. Тогда можно записать:

$$NH_4^+ + HCOO^- + H_2O \square NH_3 \cdot H_2O + HCOOH.$$

Равновесные концентрации: $C_0 - x$ $\quad C_0 - x$ $\quad const$ $\quad x$ $\quad x$

Как и в задаче обратной этой, запишем равновесия и связи констант с концентрациями:

$$NH_3 \cdot H_2O \square NH_4^+ + OH^-$$

$$HCOOH \square H^+ + HCOO^-$$

$$H_2O \square H^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_3 \cdot H_2O}}; \quad K_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCOO^-}}{C_{HCOOH}}; \quad \begin{cases} K_b = \dfrac{(C_0 - x) \cdot C_{OH^-}}{x} \\ K_a = \dfrac{(C_0 - x) \cdot C_{H^+}}{x} \\ K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} \end{cases}$$

Гидролиз солей (продолжение)

Итак, как и в предыдущем случае получаем систему из трех уравнений с тремя неизвестными. :

$NH_3 \cdot H_2O \square NH_4^+ + OH^-$

$HCOOH \square H^+ + HCOO^-$

$H_2O \square H^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_3 \cdot H_2O}}; \quad K_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCOO^-}}{C_{HCOOH}}; \quad \begin{cases} K_b = \dfrac{(C_0 - x) \cdot C_{OH^-}}{x} \\ K_a = \dfrac{(C_0 - x) \cdot C_{H^+}}{x} \\ K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} \end{cases}$$

Решение для C_{H+} оказывается аналогичным предыдущему случаю:

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}; \quad C_{H^+} \approx 3{,}16 \cdot 10^{-7} \Rightarrow pH \approx 6{,}5;$$

Для концентраций исходных ионов $(C_0 - x)$ и концентраций продуктов гидролиза соответственно получаем:

$$C_0 - x = \left(\frac{1}{\sqrt{\dfrac{K_w}{K_a \cdot K_b} + 1}}\right) \cdot C_0; \quad C_0 - x = 0{,}998 \cdot C_0 \Rightarrow x = 0{,}002 \cdot C_0.$$

На самом деле в рассмотренном примере мы сталкиваемся с гидролизом.

Гидролиз солей

Гидролиз (вообще) – это реакция взаимодействия вещества с водой, протекающая без изменения степеней окисления элементов.

Например, гидролиз сахарозы:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_{6\ (глюкоза)} + C_6H_{12}O_{6\ (фруктоза)}$$

Гидролиз *соли* – это реакция обменного взаимодействия с водой, в результате которой образуются кислота и основание. Гидролиз соли – это реакция, обратная нейтрализации.

Случай 1. Гидролиз соли МА, образованной в простейшем случае слабой кислотой НА и слабым основанием МОН. Катион M^+ и анион A^- однозарядны. Имеем равновесие:

$$M^+ + A^- + H_2O \square MOH + HA$$

$$K_h = \frac{C_{MOH} \cdot C_{HA}}{C_{M^+} \cdot C_{A^-}} \quad (1)$$

K_h – константа гидролиза.

Но K_h не является табличной константой, поскольку может быть выражена через другие константы. Умножим числитель и знаменатель в (1) на C_{H+} и на C_{OH-}.

$$K_h = \frac{C_{MOH}}{C_{M^+} \cdot C_{OH^-}} \cdot \frac{C_{HA}}{C_{H^+} \cdot C_{A^-}} \cdot \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{1} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_b \cdot K_a}$$

Отклонения pH от нейтральности в растворе такой соли **проявляются** за счет разной ионизации МОН и НА (см. вывод на стр. 14):

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$$

Случай 2. Гидролиз соли МА, образованной сильным основанием МОН и слабой кислотой НА.

~~$M^+ + HOH \square MOH + H^+$~~ (МОН – сильное основание, равновесие смещено влево, его вкладом пренебрегаем.

Вывод: гидролиз идет только по аниону, среда щелочная:

$A^- + HOH \square HA + OH^-$ (2) $K_h = \dfrac{C_{HA} \cdot C_{OH^-}}{C_{A^-}}$. (2′)

Умножим числитель и знаменатель в (2) на C_{H+}:

$$K_h = \frac{C_{HA} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{A^-} \cdot C_{H^+}} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a}. \quad (3)$$

Комбинируем (2′) и (3) для расчета pH: $\dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{C_{HA} \cdot C_{OH^-}}{C_{A^-}}$.

Из стехиометрии (2) $C_{HA} \approx C_{OH-} \Rightarrow$ $\dfrac{K_w}{K_a} = \dfrac{C^2_{OH^-}}{C_{A^-}}$

Итак $$\frac{K_w}{K_a} \approx \frac{C^2_{OH^-}}{C_{A^-}} \quad . \qquad (4)$$

Но из ионного произведения воды $C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}}$. (5)

Подставляя (5) в (4) получаем:

$$C_{H^+} \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_{A^-}}} \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_{соли}}} \quad . \qquad (6)$$

Выражение (6) позволяет рассчитывать pH (величина должна быть всегда > 7).

Пример реального обратимого гидролиза:

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$; далее

$CH_3COO^- + HOH \square CH_3COOH + OH^-$

K_a для $CH_3COOH \approx 10^{-5}$. Для 0,1 М раствора ацетата Na формула (6) дает pH ≈ 9.

Случай 3. Гидролиз соли МА, образованной слабым основанием МОН и сильной кислотой НА.

Вкладом гидролиза по аниону пренебрегаем, поскольку кислота НА - сильная.

$M^+ + HOH \square MOH + H^+$ (7)

$$K_h = \frac{C_{MOH} \cdot C_{H^+}}{C_{M^+}}. \quad (7')$$

Вывод: гидролиз идет только по катиону, среда кислая. Для определения K_h с другими константами умножим (7′) числитель и знаменатель на концентрацию C_{OH^-}.

$$K_h = \frac{C_{MOH} \cdot C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{M^+} \cdot C_{OH^-}} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_b}. \quad (8)$$

Исходя из стехиометрии (7) имеем $C_{MOH} \approx C_{H^+}$. (9)

Комбинируем (7), (8) и (9):

$$C_{H^+} \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{M^+}}{K_b}} \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{соли}}{K_b}}. \quad (10)$$

Пример гидролиза для случая (3):

$LiCl \rightarrow Li^{+} + Cl^{-}$;

$Li^{+} + HOH \square LiOH + H^{+}$.

Ступенчатый гидролиз:

$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + Cl^{-}$;

$Al^{3+} + HOH \square Al(OH)^{2+} + H^{+}$; $K_h = K_w/K_{b3}$: K_{b3} для $Al(OH)^{2+} = Al^{3+} + OH^{-}$

$Al(OH)^{2+} + HOH \square Al(OH)_2^{+} + H^{+}$; $K_h = K_w/K_{b2}$: $Al(OH)_2^{+} = Al(OH)^{2+} + OH^{-}$

$Al(OH)_2^{+} + HOH \square Al(OH)_3 + H^{+}$; $K_h = K_w/K_{b1}$: $Al(OH)_3^{+} = Al(OH)_2^{+} + OH^{-}$

Исходя из связи между K_h, K_a или (и) K_b делаем вывод о наиболее сильном вкладе в гидролиз его 1-ой ступени.

Аналогично и для ступенчатого гидролиза солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой:

$K_2S \rightarrow 2K^{+} + S^{2-}$; $S^{2-} + HOH \square HS^{-} + OH^{-}$;

$HS^{-} + HOH \square H_2S + OH^{-}$.

Предельные случаи гидролиза

1. Полный гидролиз.

Очень слабое основание и очень слабая кислота.

$Al_2S_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3S^{2-}$;

$2Al^{3+} + 2HOH = 2Al(OH)^{2+} + 2H^+$; $3S^{2-} + 3HOH = 3HS^- + 3OH^-$;

$2Al(OH)^{2+} + 2HOH = 2Al(OH)_2^+ + 2H^+$; $3S^{2-} + 3HOH = 3HS^- + 3OH^-$

$2Al(OH)_2^+ + 2HOH = 2Al(OH)_3 + 2H^+$; $6H^+ + 3OH^- = 6\ HOH$

Итог:

$$Al_2S_3 + 6HOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

1*а*. В некоторых случаях даже очень сильная кислота или основание не могут удержать соль (или «соль») от полного гидролиза:

$BCl_3 + 3H_2O \rightarrow 3HCl + B(OH)_3 = H^+ + Cl^- + H_3BO_3$;

$C_2H_5OK + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + KOH = C_2H_5OH + K^+ + OH^-$

Предельные случаи гидролиза:

2. Совместный гидролиз

$$3K_2CO_3 + 2FeCl_3 + 6HOH = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2CO_3 + 6K^+ + 6Cl^-$$

$$3CO_2 + 3H_2O$$

Совместный гидролиз *формально* можно представить как образование соли, образованной очень слабыми основанием и кислотой с последующим полным гидролизом этой соли.

$3K_2CO_3 + 2FeCl_3 =$ «$Fe_2(CO_3)_3$» $+ 6\ KCl$ и далее

«$Fe_2(CO_3)_3$» $+ 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$.

3. Отщепление воды в ходе гидролиза

$TiCl_4 = Ti^{4+} + 4Cl^-$; $Ti^{4+} + 2H_2O$ □ $Ti(OH)_2^{2+} + 2H^+$;

$$Ti(OH)_2^{2+} = TiO^{2+} + H_2O$$

TiO^{2+} – ион титанила; $TiOCl_2$ – хлорид титанила

В названия катионов добавляется суффикс «ил».

Вопросы по лекции

1. Какими способами можно подавить гидролиз цианистого калия, не устраняя ионы CN^- из раствора?
2. Почему константа гидролиза очень сильно зависит от температуры, хотя константы кислот и оснований весьма вяло меняются с температурой?
3. Почему в справочниках не приводятся величины констант гидролиза?
4. Может ли в водном растворе величина pH достигать занчения 100? Почему?
5. * Почему не подвергается полному гидролизу сульфид меди CuS? Хотя по силе кислоты и основания – должен был бы...