

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 – Брэнстеда (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^- .

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Пример:



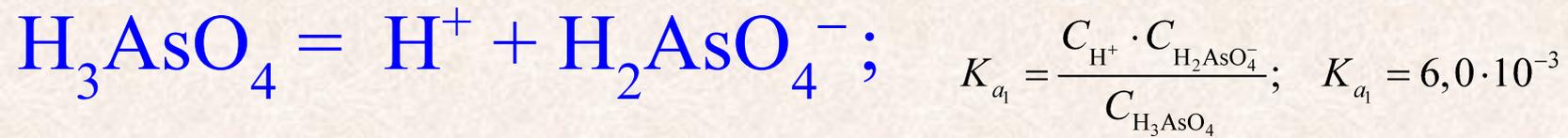
Основание – это соединение, которое при
ионизации дает анионы гидроксила OH^- и
катионы M^+ .



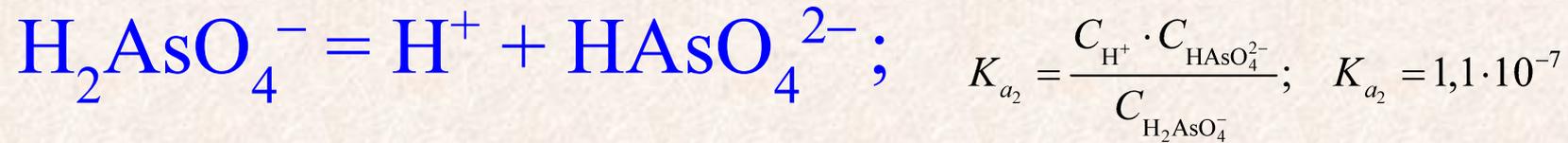
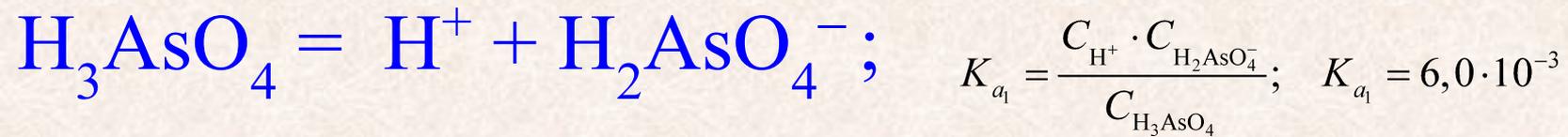
Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Пример:



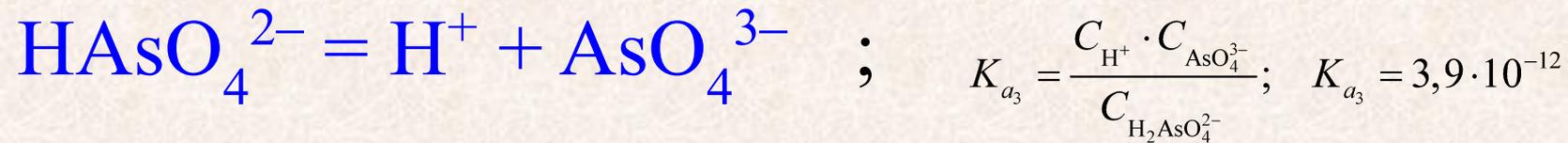
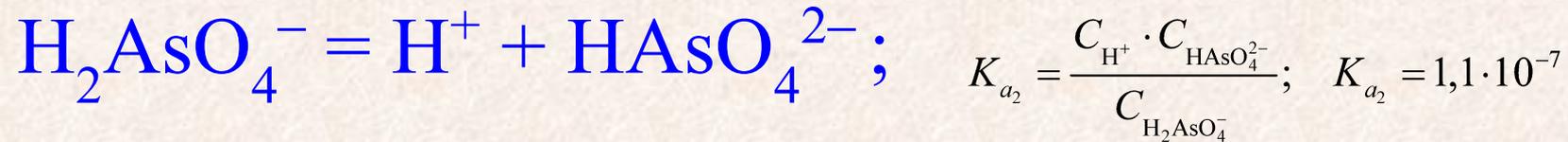
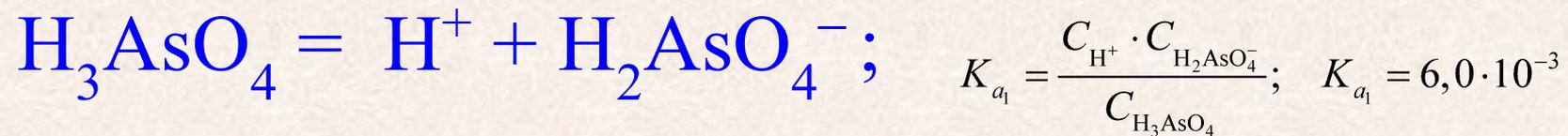
Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Пример:



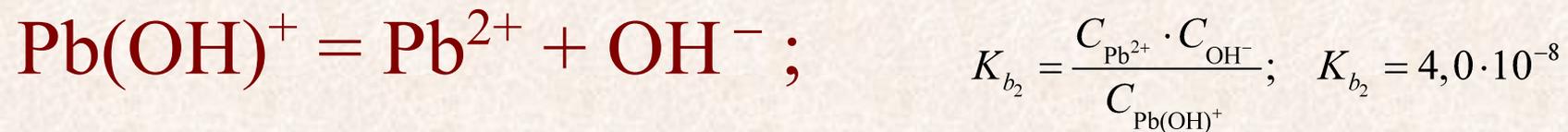
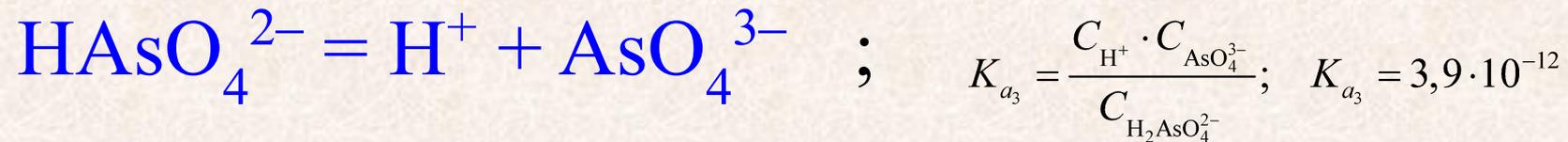
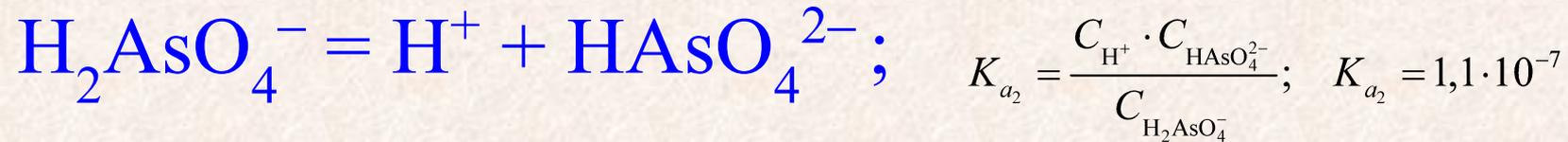
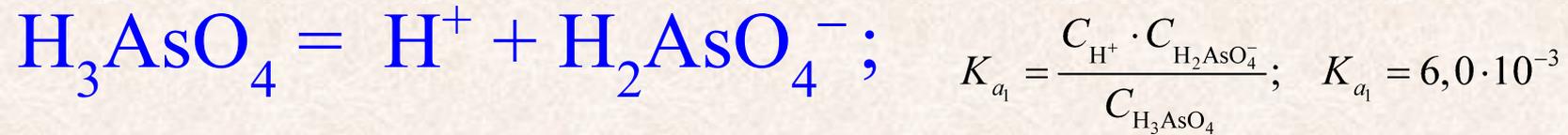
Сила кислот и оснований определяется их константами диссоциации. В основном имеют значение ступенчатые константы. Пример:



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



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



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



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

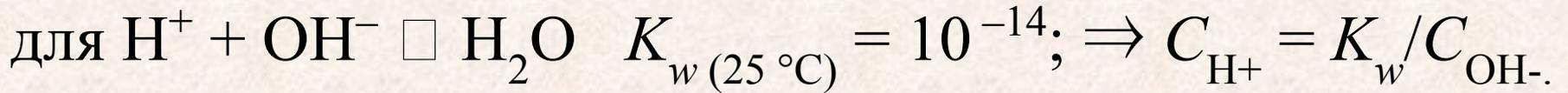
Средние соли – это вещества, которые при ионизации в растворе (обычно практически полной) образуют катионы и анионы кислотных остатков: $\text{NaI} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}^-$.

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



Не всегда кислая соль придает раствору кислую реакцию!

Из прошлой лекции:



кислая среда

нейтральная

щелочная среда

ось pH

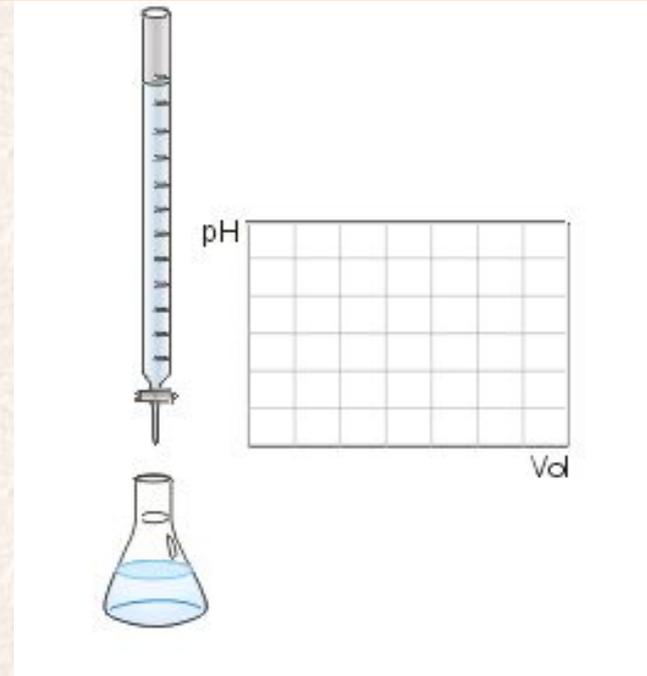
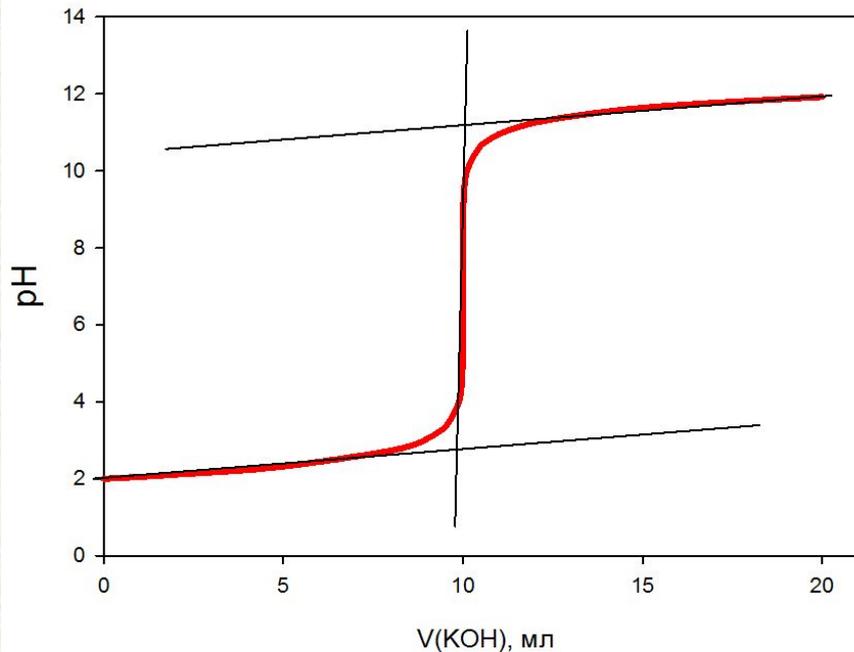
< 7

7

> 7

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

Для расчета: $C_1 V_1 = C_2 V_2$ (для многозарядных: $N_1 V_1 = N_2 V_2$)



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:



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

Запишем возможные равновесия в растворе и выражения констант:



$$\left. \begin{aligned} K_b &= \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}; & K_b &= \frac{x \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_0 - x} \\ K_a &= \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCOO}^-}}{C_{\text{HCOOH}}}; & K_a &= \frac{x \cdot C_{\text{H}^+}}{C_0 - x} \\ & & K_w &= C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \end{aligned} \right\}$$

В результате получаем систему из трех уравнений с тремя неизвестными.

Задача о нейтрализации слабой кислотой слабого основания (продолжение)

Решение этой системы дает:

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

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

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

Вывод: даже нейтрализация кислот и оснований, близких к электролитам средней силы (не говоря уже о 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 превратится в свободную кислоту и основание. Требуется также найти рН раствора.

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



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

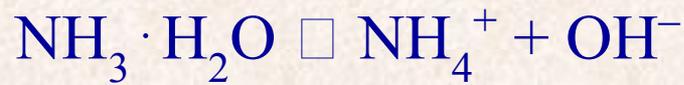
Как и в задаче обратной этой, запишем равновесия и связи констант с концентрациями:



$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}; \quad \left\{ \begin{array}{l} K_b = \frac{(C_0 - x) \cdot C_{\text{OH}^-}}{x} \\ K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCOO}^-}}{C_{\text{HCOOH}}}; \quad K_a = \frac{(C_0 - x) \cdot C_{\text{H}^+}}{x} \\ K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \end{array} \right.$$

Гидролиз солей (продолжение)

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



$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}; \quad \left[\begin{array}{l} K_b = \frac{(C_0 - x) \cdot C_{\text{OH}^-}}{x} \\ K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCOO}^-}}{C_{\text{HCOOH}}}; \quad K_a = \frac{(C_0 - x) \cdot C_{\text{H}^+}}{x} \\ K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \end{array} \right.$$

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

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

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

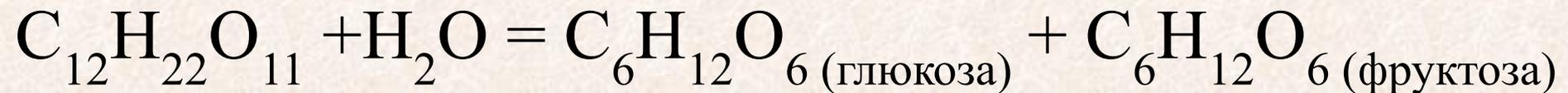
$$C_0 - x = \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} + 1} \right) \cdot C_0; \quad C_0 - x = 0,998 \cdot C_0 \Rightarrow x = 0,002 \cdot C_0.$$

На самом деле в рассмотренном примере мы сталкиваемся с гидролизом.

Гидролиз солей

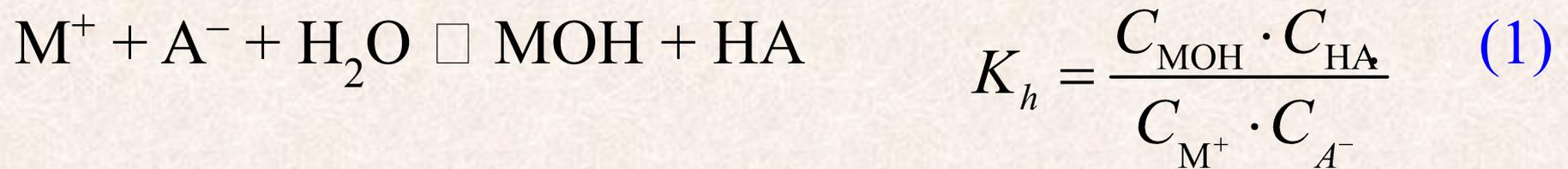
Гидролиз (вообще) – это реакция взаимодействия вещества с водой, протекающая без изменения степеней окисления элементов.

Например, гидролиз сахарозы:



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:



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^-} .

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

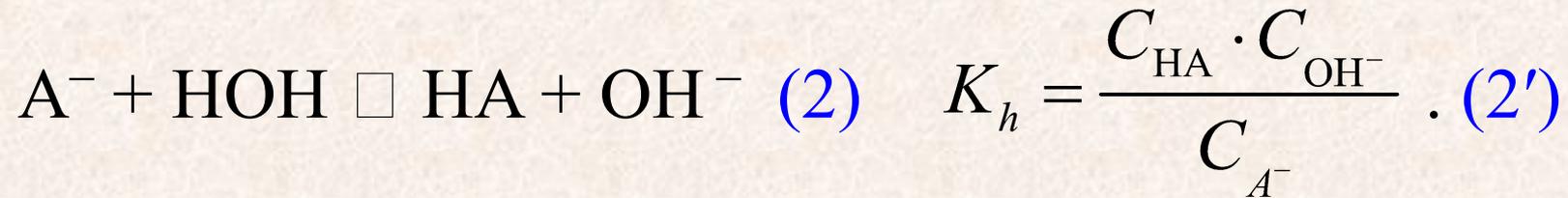
Отклонения рН от нейтральности в растворе такой соли проявляются за счет разной ионизации МОН и НА

(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.

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

Вывод: гидролиз идет только по аниону, среда щелочная:



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

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

Комбинируем (2') и (3) для расчета рН: $\frac{K_w}{K_a} = \frac{C_{HA} \cdot C_{OH^-}}{C_{A^-}}$

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

Итак

$$\frac{K_w}{K_a} \approx \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{A}^-}} \quad (4)$$

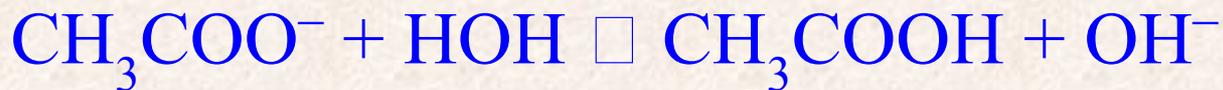
Но из ионного произведения воды $C_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{C_{\text{H}^+}}$ (5)

Подставляя (5) в (4) получаем:

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

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

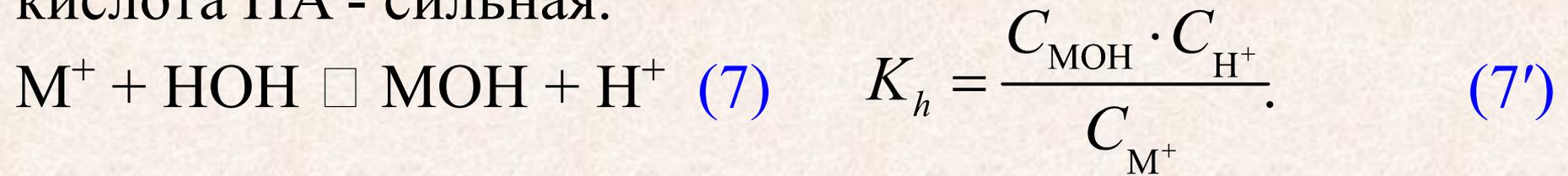
Пример реального обратимого гидролиза:



K_a для $\text{CH}_3\text{COOH} \approx 10^{-5}$. Для 0,1 М раствора ацетата Na формула (6) дает $\text{pH} \approx 9$.

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

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



Вывод: гидролиз идет только по катиону, среда кислая. Для определения K_h с другими константами умножим (7')

числитель и знаменатель на концентрацию C_{OH^-} .

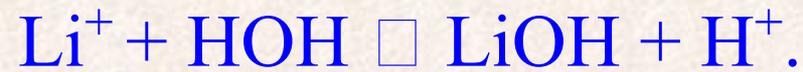
$$K_h = \frac{C_{MON} \cdot C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{M^+} \cdot C_{OH^-}} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_b}. \quad (8)$$

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

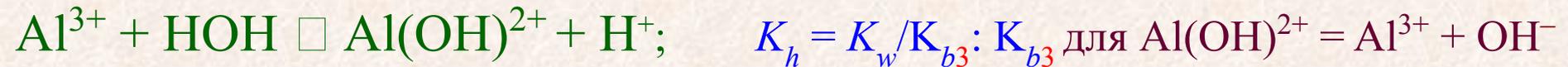
Комбинируем (7), (8) и (9):

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

Пример гидролиза для случая (3):

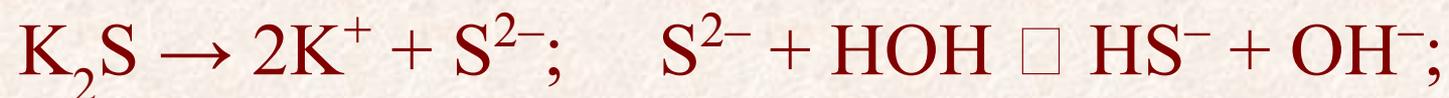


Ступенчатый гидролиз:



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

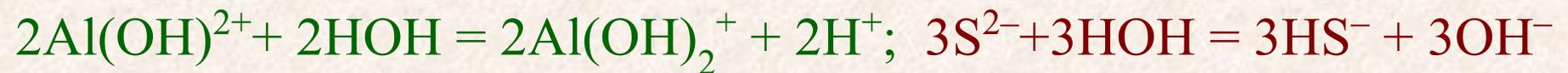
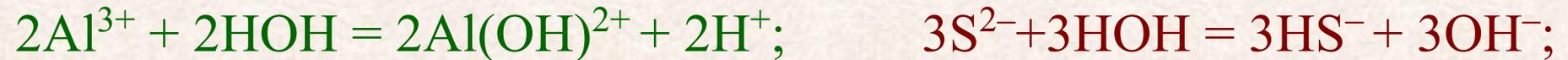
Аналогично и для ступенчатого гидролиза солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой:



Предельные случаи гидролиза

1. Полный гидролиз.

Очень слабое основание и очень слабая кислота.



Итог:

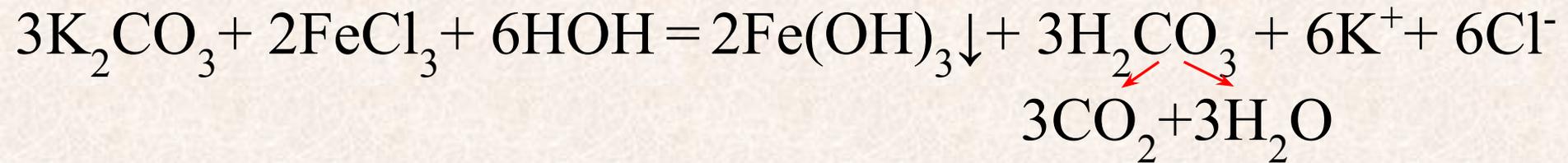


1a. В некоторых случаях даже очень сильная кислота или основание не могут удержать соль (или «соль») от полного гидролиза:

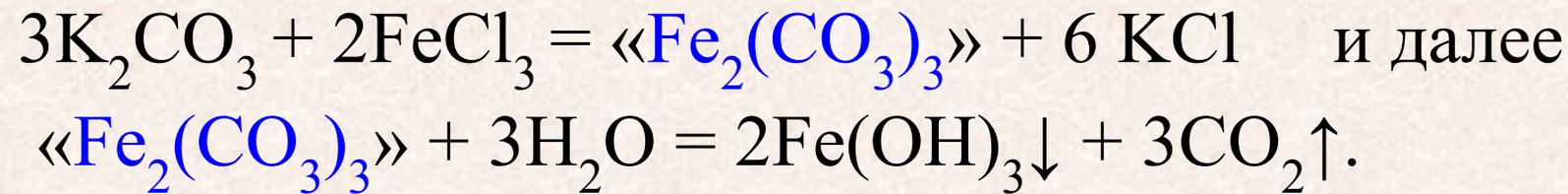


Предельные случаи гидролиза:

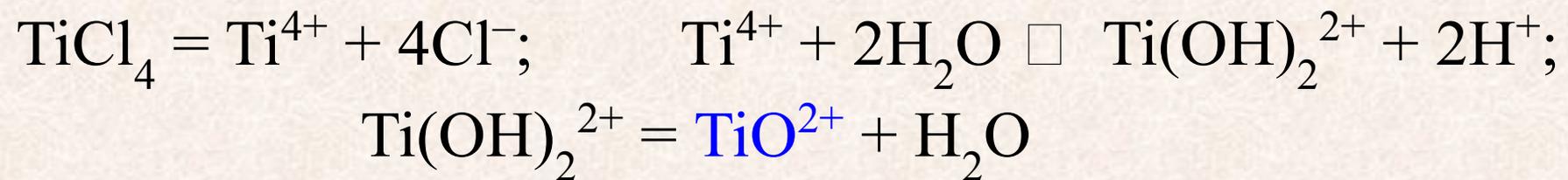
2. Совместный гидролиз



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



3. Отщепление воды в ходе гидролиза



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 рН достигать значения 100? Почему?
5. * Почему не подвергается полному гидролизу сульфид меди CuS ? Хотя по силе кислоты и основания – должен был бы...