

Реакции ионного обмена (РИО)

РИО – это **необратимые** реакции, протекающие в растворах электролитов. Реакции протекают без изменения степени окисления атомов, входящих в состав соединений.

Сущность реакции в растворах электролитов выражается ионным уравнением.

- В водном растворе сильные электролиты присутствуют в виде ионов.
- Слабые электролиты, малорастворимые и летучие вещества записываются в молекулярной форме.

Растворимость электролита в воде *нельзя использовать как критерий его силы*. Многие нерастворимые в воде соли, являются сильными электролитами, но концентрация ионов в растворе оказывается очень низкой именно вследствие их низкой растворимости. Поэтому ***малорастворимые вещества записываются в недиссоциированной форме.***

Примеры

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ сильный электролит (растворимая соль)

$\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$ - сильный электролит (основание с высокой растворимостью)

$\text{BaSO}_4 \downarrow$ - сильный электролит (нерастворимая соль)

$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ - малорастворимое слабое основание

NH_4OH – растворимое слабое основание

H_3PO_4 , HCN , CH_3COOH и др. – растворимые слабые

КИСЛОТЫ

$\text{CO}_2 \uparrow$, $\text{H}_2\text{S} \uparrow$ и др. – летучие вещества.

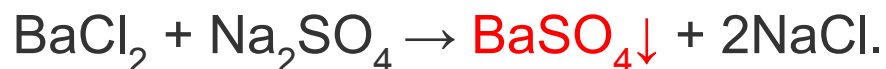
Реакции в растворах электролитов
протекают в направлении связывания
ИОНОВ.

Существует несколько форм связывания
ИОНОВ:

- 1. Образование осадка**
- 2. Выделение газа**
- 3. Образование слабого электролита.**

...

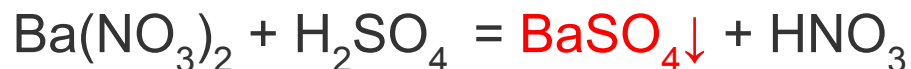
1. Образование осадка:



$\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ - полное ионное уравнение

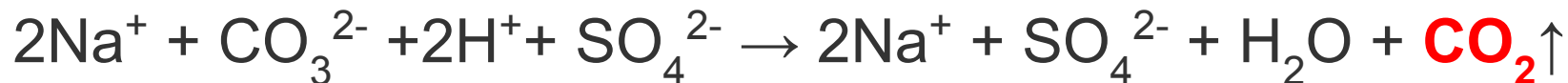
$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ - сокращенное ионное уравнение.

Сокращенное ионное уравнение показывает, что при взаимодействии любого растворимого соединения, содержащего ион Ba^{2+} , с соединением, содержащим карбонат-анион SO_4^{2-} , в результате получится нерастворимый осадок $\text{BaSO}_4\downarrow$.

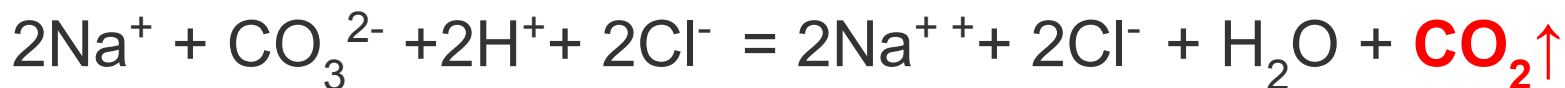


Сокращенное ионное уравнение идентично для обеих реакций!

2. Выделение газа:

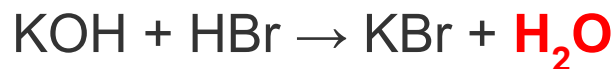


полное ионное уравнение



3. Образование слабого электролита:

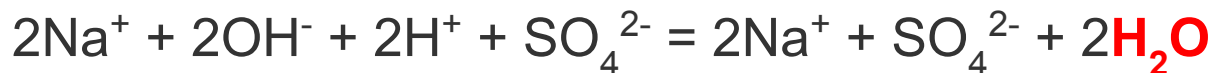
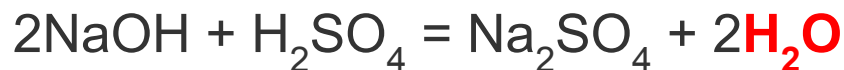
Реакция нейтрализации



$\text{K}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ полное ионное уравнение

$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ - сокращенное ионное уравнение

Реакция протекает между сильным основанием и сильной кислотой.

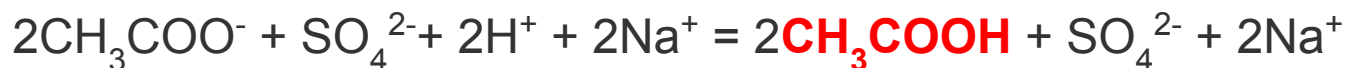
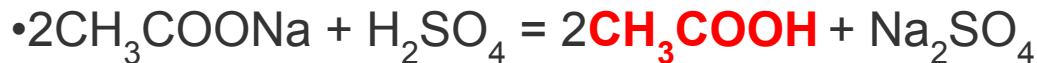
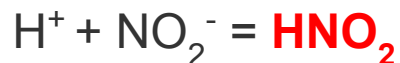


$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ - сокращенное ионное уравнение

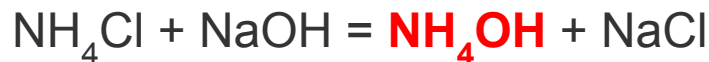
3. Образование слабого электролита:

Другие растворимые слабые электролиты

- Слабые растворимые кислоты



- Слабые растворимые основания



Ионные реакции в растворах кислых солей

• $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ — молекулярное,
 $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ — полное
ионное,

$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ — сокращенное ионное

• $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

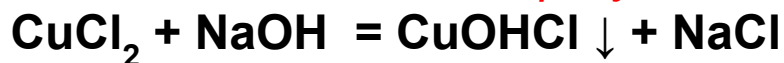
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Кислотный остаток в растворе кислой соли записывается в виде **иона кислой соли**, отщепления иона водорода не происходит, потому что кислая соль образована анионом слабой кислоты.

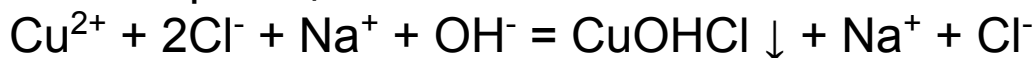
Ионные реакции в растворах основных солей

Основные соли, как правило, нерастворимы в воде

При ступенчатом взаимодействии средних солей многозарядных катионов с основаниями сначала образуется основная соль



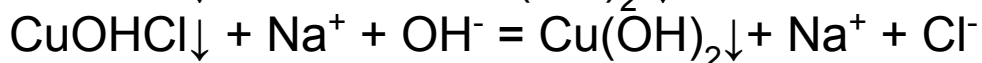
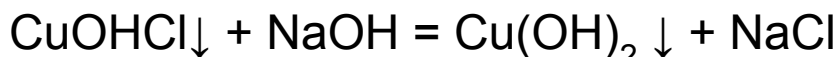
Ионная реакция



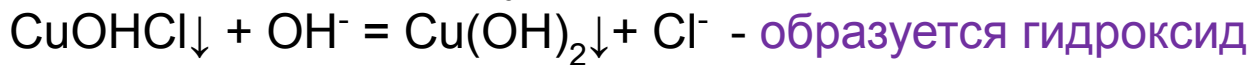
Сокращенное ионное уравнение



1. Взаимодействие основных солей со щелочами



Сокращенное ионное уравнение



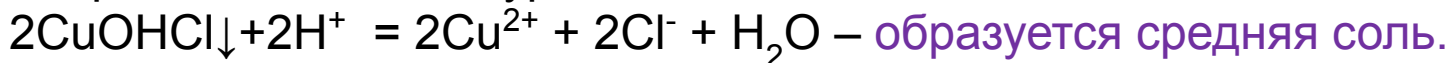
2. Взаимодействие основных солей с кислотами



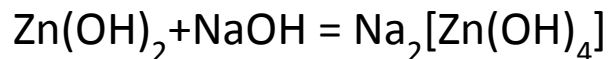
Ионная реакция



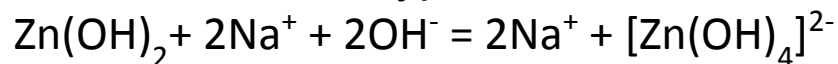
Сокращенное ионное уравнение



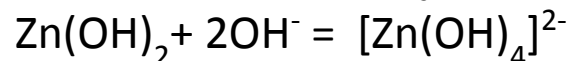
Реакции амфотерных гидроксидов



Ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение

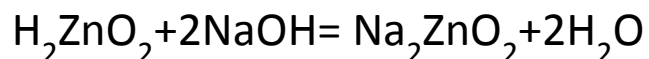


Для пояснения характеристики «амфотерный гидроксид» модель таких реакций записывают следующим образом:

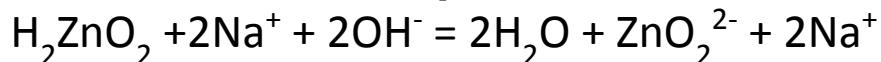
Zn(OH)_2 – основная форма

H_2ZnO_2 – кислая форма

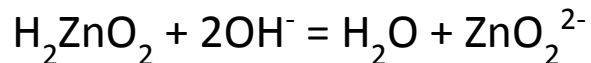
Реакция кислой формы со щелочами



Ионная реакция



Сокращенное ионное уравнение



Реакции амфотерных гидроксидов с кислотами



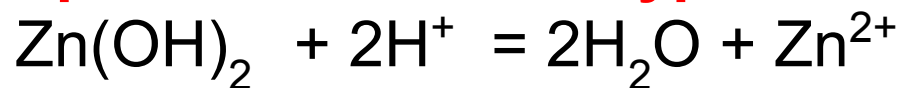
Это, в принципе, реакция нейтрализации.

Однако, ионные реакции пишутся с учетом того, что амфотерный гидроксид является слабым электролитом. Поэтому он записывается в молекулярной форме.

Ионная реакция



Сокращенное ионное уравнение



Гидролиз солей

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого изменяется рН среды.

В процессе гидролиза соли в водном растворе появляется избыток катионов H^+ или анионов OH^-

ГИДРОЛИЗ – это реакция обмена между некоторыми солями и водой приводящая к образованию слабого электролита.

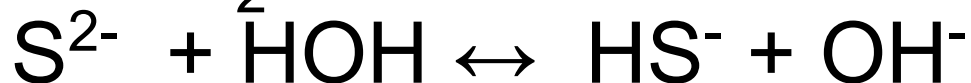
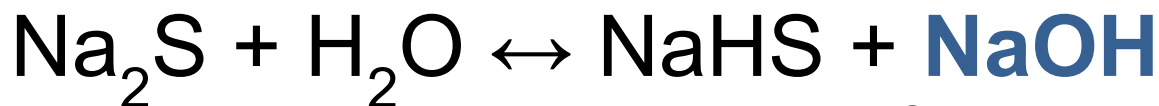
В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания, образовавших соль, выделяют **4 типа солей**.

1. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты. Они подвергаются гидролизу по аниону.

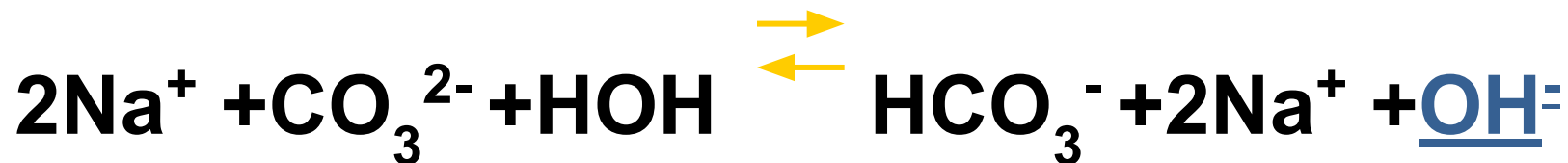
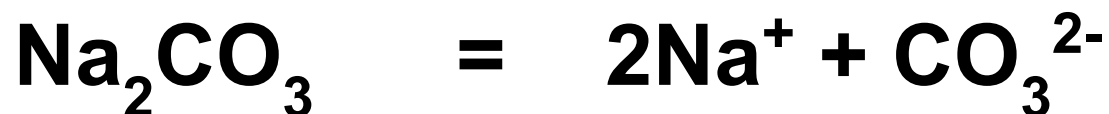
К таким солям относятся: Na_2CO_3 , Na_2S , K_2SO_3 , CH_3COOK , NaCN , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и т. д.

Их растворы имеют щелочную реакцию среды, $\text{pH} > 7$.

Лакмус в таких растворах **синий**,
фенолфталеин приобретает **малиновую** окраску,
метилоранж - **жёлтый**.



Механизм гидролиза карбоната натрия



Сокращенное ионное уравнение

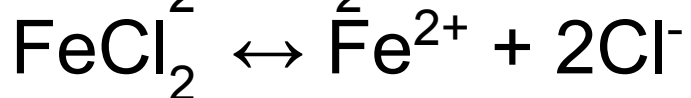
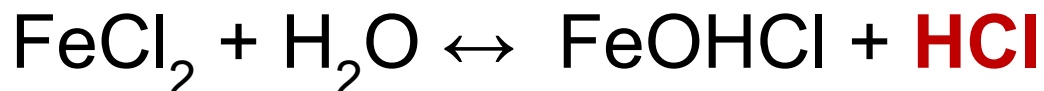


2. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Они подвергаются гидролизу по катиону.

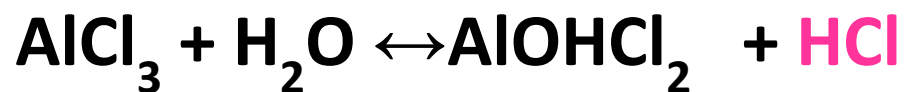
К таким солям относятся: ZnCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , NH_4I , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др..

Их растворы имеют **кислую** реакцию среды, $\text{pH} < 7$.

Лакмус и метилоранж в таких растворах имеют **красный** цвет, фенолфталеин не изменяет окраски.



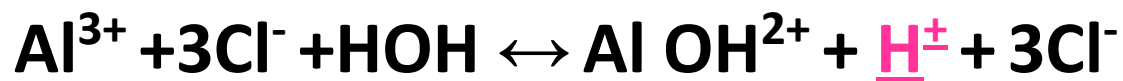
Механизм гидролиза хлорида алюминия



Диссоциация



Ионное уравнение



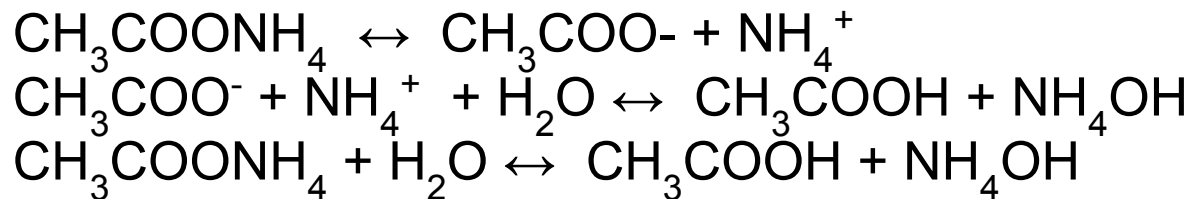
Сокращенное ионное уравнение



3. Соли, образованные катионом одноосновного слабого основания и анионом одноосновной слабой кислоты. Они подвергаются гидролизу по катиону и по аниону одновременно.

К таким солям относятся: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN .

Реакция среды их растворов может быть нейтральной, слабо щелочной или слабо кислотной в зависимости константы диссоциации образующихся продуктов.



$K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, поэтому **pH раствора = 7**

4. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты *не подвергаются гидролизу.*

К таким солям относятся: [NaCl](#), K_2SO_4 , NaNO_3 .

Их растворы имеют нейтральную реакцию среды, **pH = 7**.

Окраска индикаторов в таких растворах не изменяется.

Необратимый (полный) гидролиз

Для большинства солей гидролиз обратимый процесс.

Однако есть соли, продукты гидролиза которых выводятся из сферы реакции, и гидролиз становится необратимым.

Таковыми солями являются: Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$

В уравнениях необратимого гидролиза солей ставится знак равенства:



Необратимому гидролизу подвергаются также бинарные соединения:



Запишите гидролиз бинарных соединений самостоятельно

Степень гидролиза

- Степень гидролиза – это отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу $c_{\text{соли г}}$, к общей концентрации соли в растворе $c_{\text{соли}}$.

$$h = \frac{c_{\text{соли г}}}{c_{\text{соли}}}$$

- Величины K_r и степени гидролиза h связаны между собой отношением, аналогичным закону разбавления Оствальда:

$$K_r = h^2 C / (1 - h),$$

а при малых значениях $h \ll 1$: $K_r = h^2 C$,

Отсюда степень гидролиза

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C_{\text{соли}}}}$$

Степень гидролиза зависит от:

- природы соли,
- температуры,
- концентрации соли

Обычно степень гидролиза менее 5%, но существуют сильно гидролизующиеся соли: Na_2CO_3 (69%), Na_3PO_4 (39%).

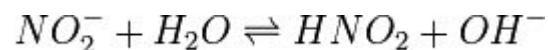
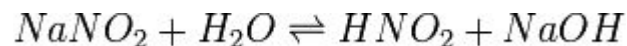
Поскольку гидролиз – реакция обратимая и эндотермическая, то по принципу Ле Шателье, нагревание и разбавление усиливает гидролиз. Растворы таких солей хранят в концентрированном виде при пониженной температуре, добавляя кислоту (или основание), чтобы сдвинуть равновесие влево.

С гидролизом солей связаны многие процессы жизнедеятельности.

Свойство солей гидролизоваться применяют в технике и быту (щелочная среда раствора соды). В природе гидролиз минералов способствует переносу элементов в земной коре.

Константа гидролиза — константа равновесия гидролитической реакции. Так константа гидролиза соли равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции гидролиза к равновесной концентрации соли с учетом стехиометрических коэффициентов.

Пример:



Уравнение константы равновесия для данной реакции имеет вид:

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-][\text{H}_2\text{O}]} = K \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = K[\text{H}_2\text{O}]$$

Так как концентрация молекул воды в растворе постоянна, то произведение двух постоянных можно заменить одной новой — константой гидролиза:

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\Gamma}$$

Численное значение константы гидролиза получим, используя ионное произведение воды

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

И константу диссоциации азотистой кислоты $K_{\text{HNO}_2} = [\text{NO}_2^-][\text{H}^+]/[\text{HNO}_2]$

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HNO}_2}} = K_{\Gamma}$$

В общем случае:

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

K_a — константа диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе.




Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

K_b - константа диссоциации слабого основания, образующегося при гидролизе

Для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}$$

 <p>Гидролиз по аниону</p>	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{HON} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$	<p>$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$</p> <p>ЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА</p>
 <p>Гидролиз по катиону</p>	$\text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{Al}^{3+} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ $\text{AlCl}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	<p>$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$</p> <p>КИСЛАЯ СРЕДА</p>
 <p>Гидролиз не идет</p>	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	<p>$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$</p> <p>НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА</p>

Шкала значений pH и окраска некоторых индикаторов

