

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

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

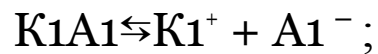
Реакции в растворах электролитов, при которых не изменяется заряд ионов, входящих в соединения, называются **ионообменными**. Например, взаимодействие электролитов в состоянии равновесия



Константа равновесия

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

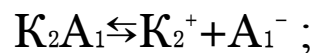
Чтобы узнать, в какую сторону смещено данное равновесие, рассмотрим диссоциацию каждого из 4-х электролитов:



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



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



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



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

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 (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HI и др.);
- сильных оснований (щелочей – CsOH , NaOH , KOH , Ba(OH)_2 и др.);
- растворимых в воде солей (NaBr , KNO_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

В виде молекул записывают формулы:

- ВОДЫ;
- слабых кислот (HNO_2 , HCN , H_2CO_3 , H_2SO_3 , CH_3COOH и др.);
- слабых оснований (NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.);
- малорастворимых солей (AgCl , BaSO_4 , CaCO_3 , 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 (CO_2 , SO_2 , H_2 , H_2S , NH_3 и др.);
- формулы оксидов металлов и неметаллов (Na_2O , CaO , P_2O_5 , SiO_2 , B_2O_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

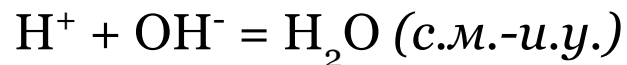
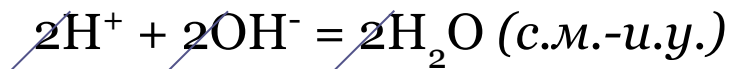
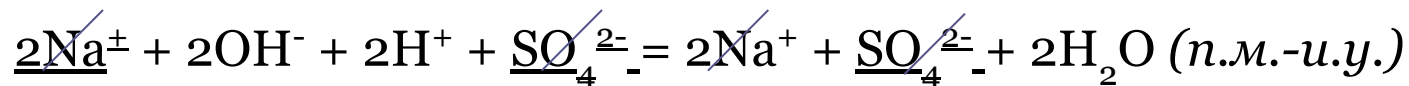
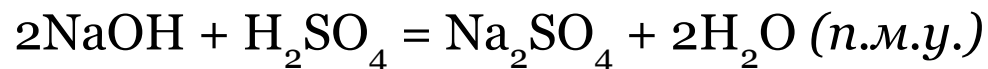
Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между нитратом серебра (I) и хлоридом натрия:



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)

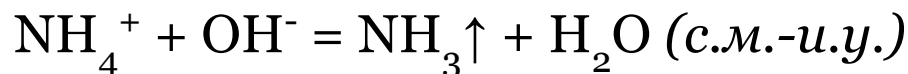
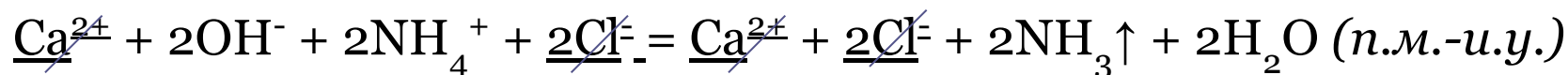
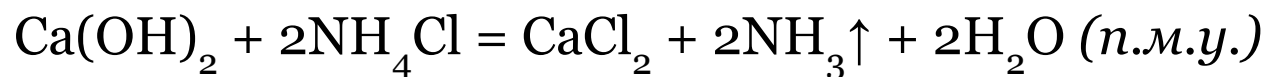
Составим молекулярное и ионное уравнения реакции нейтрализации между растворами гидроксида натрия и серной кислоты:



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

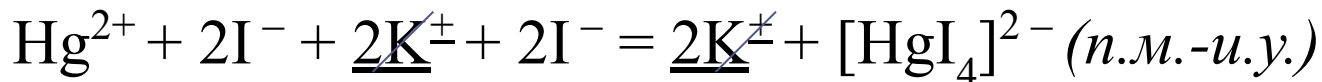
Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между растворами гидроксида кальция и хлорида аммония:



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

4. Реакции, протекающие с образованием комплексного иона

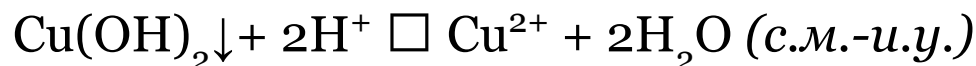
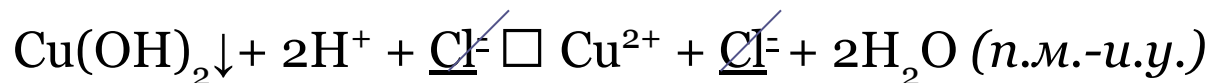
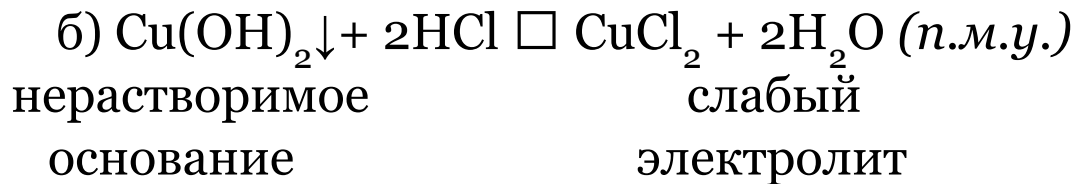
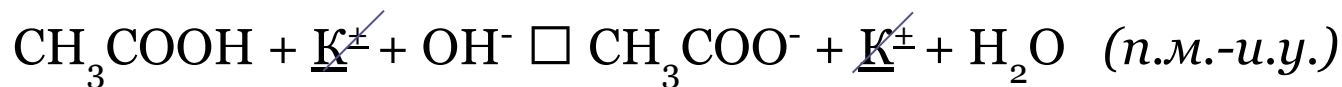
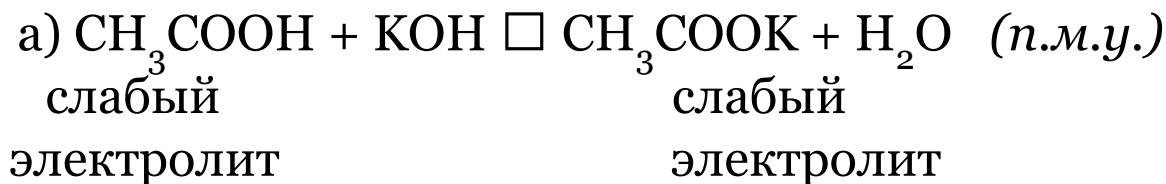
Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между растворами йодида ртути (II) и йодида калия:



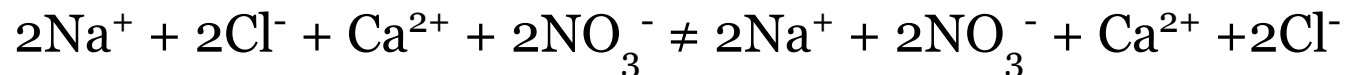
Эта реакция обмена необратима, потому что образуются устойчивая комплексная частица.

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 (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HI , HBr , 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_{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 α - 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)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂) 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 α – 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 α - степень диссоциации; $N(\text{OH}^-)$ – число ионов (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.

Среда \ Индикаторы	кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Метилоранж	красный	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Универсальный индикатор	красный	желтый	синий
рН - водородный показатель	$\text{pH} < 7$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} > 7$

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.