

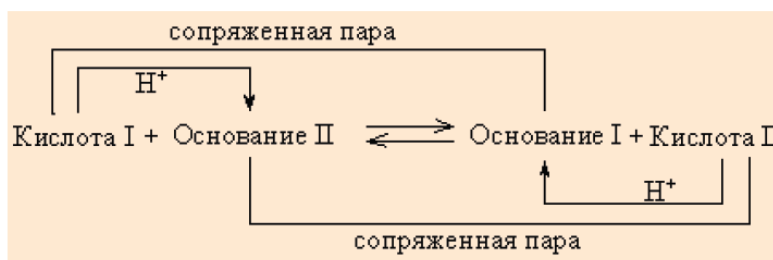
Занятие 12. Протолитическое равновесие в растворах электролитов. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури. Расчет pH и pOH сильных и слабых электролитов. Ионное произведение воды. Гидролиз солей.

Контрольные вопросы.

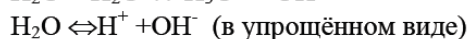
1. Теория сильных электролитов. Ионная сила растворов электролитов. Активность электролитов и ионов. Коэффициент активности.
2. Применение закона действующих масс в аналитической химии.
3. Основные типы равновесий, применяемых в анализе. Константы равновесий для различного типа реакций.
4. Теории кислот и оснований (Аррениуса, Льюиса, Бренстеда-Лоури). Константы кислотности и основности.
5. Протолитическое равновесие. Протолитическая теория кислот и оснований.
6. Ионное произведение воды. pH водных растворов. Константа кислотности и основности.
7. Кислотно-основное равновесие в организме.
8. Протолитическое равновесие в водных растворах солей.
9. Расчет pH в растворах гидролизующихся солей. Степень и константа гидролиза.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В соответствии с протолитической теорией кислоты - это частицы, способные в растворе отдавать протоны, а основания - частицы, способные принимать их.



Поведение кислот и оснований зависит от свойств растворителя. Основным растворителем, применяемым в практике анализа, является вода. В водных растворах следует учитывать амфотерный характер воды, описываемый реакцией автопротолиза



Согласно закону действующих масс данное равновесие характеризуется константой автопротолиза (ионным произведением) воды K_w .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

В чистой воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-14}$ моль/дм³.

Для характеристики кислотности (основности) раствора принято пользоваться десятичными логарифмами молярной концентрации ионов H^+ и OH^- , взятыми с отрицательным знаком, называемыми *водородным и гидроксидным* показателями:

$pH = -\lg [H^+] \quad pOH = -\lg [OH^-]$
$pH + pOH = 14$

При более точных расчётах вычисляют $ра_{H^+}$ и $ра_{OH^-}$ - величины, равные отрицательным десятичным логарифмам активности ионов H^+ и OH^- в растворе

$$ра_{H^+} = -\lg [a_{H^+}] = -\lg (f_{H^+} \cdot C_{H^+})$$

$$ра_{OH^-} = -\lg [a_{OH^-}] = -\lg (f_{OH^-} \cdot C_{OH^-})$$

Зная pH раствора, легко вычислить концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе и наоборот.

Расчёт pH растворов сильных кислот и оснований.

Сильные кислоты и основания практически полностью диссоциируют на ионы (степень диссоциации равна 1 или 100%), поэтому:

А) в растворах кислот с концентрацией больше $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³

$$[H^+] = C_{HA} \cdot \text{основность HA} \Rightarrow pH = -\lg [H^+]$$

Б) в растворах оснований с концентрацией больше $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³

$$[OH^-] = C_B \cdot \text{кислотность B} \Rightarrow pOH = -\lg [OH^-] \Rightarrow pH = 14 - pOH$$

$$\text{или } [H^+] = K_w / [OH^-] \Rightarrow pH = -\lg [H^+]$$

В) в растворах кислот и оснований с концентрацией меньше $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов вычисляют по более сложным формулам с учетом диссоциации воды.

Примеры решения задач по расчёту pH растворов сильных кислот и оснований.

Пример 5. Вычислить pH 0,02 М раствора HCl. Без учета ионной силы.

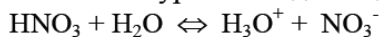
Решение: $pH = -\lg C_{H^+}$. В сильных кислотах $C_{H^+} = C_{\text{кислоты}}$

$$pH = -\lg 0,02 = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = -0,3 + 2 = 1,7$$

Пример 6. Вычислить pH 0,01 моль/дм³ раствора азотной кислоты без учёта и - учётом ионной силы раствора.

Решение.

без учёта ионной силы раствора составляют уравнение диссоциации кислоты



HNO_3 - сильная кислота, поэтому $[H^+] = C_{HNO_3} = 0,01$ моль/дм³, следовательно:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = 2$$

2) с учётом ионной силы.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + C_{NO_3^-} \cdot Z_{NO_3^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

Находят по справочной таблице для данной ионной силы $f_{H^+} = 0,914$ и рассчитывают активность ионов H^+

$$a_{H^+} = f_{H^+} \cdot C_{H^+} = 0,914 \cdot 0,01 = 9,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3, \text{ тогда } ра_{H^+} = -\lg a_{H^+} = -\lg (9,14 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 9,14 = 3 - 0,961 = 2,039$$

Пример 7. Вычислить pH раствора, в 500 см которого содержится 2 г NaOH.

Решение.

Составляют уравнение диссоциации основания: $\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Рассчитывают C_M NaOH в растворе:

$$C_{\text{NaOH}} = m_{\text{NaOH}} \cdot 1000 / M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 1000 / 40 \cdot 500 = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

NaOH - сильное основание, поэтому $[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$

Далее:

$$1) \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,1 = 1 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

$$2) [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} : 10^{-1} = 10^{-13} \text{ моль/дм}^3 \Rightarrow \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13$$

Расчёт pH в растворах слабых (средних) кислот и оснований.

Слабые (и средние) электролиты в водных растворах диссоциируют не полностью, равновесие в этих растворах описывается с помощью **констант диссоциации** (ионизации):

K_A - константы кислотности и K_B - константы основности, которые связаны со степенью диссоциации (α) законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Для электролитов, степень диссоциации которых меньше 5% при концентрации более 10 моль/дм³ или K_D меньше $1 \cdot 10^{-4}$ закон разбавления Оствальда выражается:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}$$

Расчёты pH в таком случае ведут по формулам:

Для слабой кислоты:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{HA}} = \sqrt{K_A \cdot C_{\text{HA}}} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{K_A \cdot C_{\text{HA}}}$$

Для слабого основания:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_B = \sqrt{K_B \cdot C_B} \Rightarrow$$

$$\text{pOH} = -\lg \sqrt{K_B \cdot C_B} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{или } [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Примеры решения задач по расчёту pH растворов слабых кислот и оснований.

Пример 8. Вычислить pH 0,001 Н уксусной кислоты, если $\alpha = 0,13$

Решение: $C_{\text{H}^+} = C_K \cdot \alpha = 0,001 \cdot 0,13 = 0,00013 \text{ моль/дм}^3$

$$\text{pH} = -\lg 1,3 \cdot 10^{-4} = -0,11 - 4 = 3,89$$

Пример 9. Определить:

А) рН 0,01н CH_3COOH , если $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

В) рН 0,01н NH_4OH , если $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Решение: Представив уравнение $C_{\text{H}^+} = \sqrt{K \cdot C_K}$ в логарифмической форме получим

$$-\lg C_{\text{H}^+} = \frac{\lg K - \lg C_K}{2},$$

таким образом для одноосновной кислоты $pH = \frac{pK - \lg C_K}{2}$

$pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} = 5^2 - \lg 1,75 = 5 - 0,24 = 4,76$, следовательно

$$pH = \frac{4,76 - (-2)}{2} = \frac{6,76}{2} = 3,38, \text{ для слабого основания } pH = 14 - \frac{pK_{\text{основ}} - \lg C_{\text{основ}}}{2};$$

$$pK_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,74, \text{ следовательно } pH = 14 - \frac{4,74 - \lg 0,01}{2} = 14 - \frac{4,74 + 2}{2} = 10,63$$

Пример 10. Концентрация ионов H^+ в растворе равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Вычислить концентрацию OH^- , рН и рОН в этом растворе.

Решение:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{в}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-11};$$

$$pOH = -\lg[\text{OH}] = -\lg 5 \cdot 10^{-11} = 10,30$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 10,30 = 3,70$$

Пример 11. Вычислить рН раствора, в 500мл которого растворено 2г NaOH.

Решение:

$$pH = 14 - pC_{\text{основ}}; \quad C_{\text{основ}} = \frac{m_{\text{основ}} \cdot 1000}{M_{\text{основ}} \cdot V} = \frac{2 \cdot 1000}{40 \cdot 500} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$pC_{\text{основ}} = -\lg 0,1 = 1; \quad pH = 14 - 1 = 13$$

Пример 12. Рассчитать рН 0,01 моль/дм³ раствора аммиака, $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

В водном растворе аммиака имеет место равновесие



Поскольку раствор аммиака - слабое основание и $K_{\text{в}} < 1 \cdot 10^{-4}$, то расчёт ведут следующим образом:

$$[\text{OH}] = \sqrt{K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

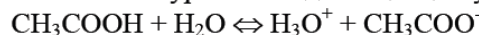
$$pOH = -\lg [\text{OH}] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,623 = 2,38$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,38 = 11,62$$

Пример 13. Степень диссоциации CH_3COOH в 0,1 моль/дм³ растворе равна $1,32 \cdot 10^{-3}$. Вычислить концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- , рН раствора и $K_{\text{д}}$ кислоты.

Решение.

Записывают уравнение диссоциации уксусной кислоты



CH_3COOH - слабая кислота, поэтому

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot \text{CH}_3\text{COOH} = 1,32 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$pH = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,32 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,12 = 3,88 \quad [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Из закона разбавления Оствальда $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{HA}}}}$ находят $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \alpha^2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Задачи:

Расчет концентрации ионов и ионной силы в растворах сильных электролитов

1. Считая диссоциацию полной, вычислить концентрации ионов:
 А) K^+ в 0,5М растворе K_2SO_4 , K_3PO_4 ;
 Б) Al^{3+} в 2М растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 .
2. Вычислить ионную силу в растворах:
 0,3 М хлорида бария, 0,06 М ортофосфата калия, 0,02 М сульфата алюминия.
 Ответ: (0,9; 0,36; 0,3)
3. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего в 1 дм³ 0,01 моль сульфата натрия и 0,01 моль сульфата железа (III).
 Ответ: (0,18)
4. Рассчитать коэффициент активности и активность иона Cl^- в 0,015 М растворе хлорида цинка.
 Ответ: (0,82; $2,45 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)
5. Вычислить активность ионов Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} в растворе с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ сульфата натрия и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ серной кислоты.
 Ответ: ($3,16 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $7,9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $8,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)
6. После растворения хлорида калия, сульфата магния и сульфата железа (III) в воде молярная концентрация этих солей равна соответственно: 0,05; 0,02 и 0,01 моль/дм³. Вычислить ионную силу раствора.

Расчет концентрации ионов, pH и pOH в растворах слабых электролитов:

7. Вычислить pH 0,01н раствора гидроокиси аммония, степень диссоциации которой равна 0,1.
8. Активная кислотность желудочного сока равна 0,047. Найти pH желудочного сока.
9. Найти pH молочной кислоты, константа диссоциации которой равна $1,44 \cdot 10^{-4}$, $C=0,01$.
10. Вычислить pH раствора азотной кислоты, если массовая доля кислоты в растворе равна 4% ($\rho = 1,02 \text{ г/мл}$).
11. Вычислить концентрацию и число ионов водорода в крови объемом 100мл, если pH крови=7,36.
12. К 99 мл воды добавили 1 мл 0,1н NaOH. Как изменилось значение pH? Ответ: 7-11
13. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов при температуре 20°C, если концентрация ионов водорода равна $2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/дм³, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,69 \cdot 10^{-14}$.
14. Вычислить pH и pOH 0,001 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты с учетом ионной силы раствора.
 Ответ: (3,02; 0,99)
15. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для приготовления 500 см³ раствора, pH которого 9?
 (Ответ: 2,10 г)
16. Вычислить pH 0,02 моль/дм³ раствора серной кислоты, считая её диссоциацию на ионы полной. (Ответ: 1,40)
17. Рассчитать pH раствора гидроксида калия с массовой долей 0,19%. (12,53)
18. Вычислить активность гидроксид-ионов и pAn^+ в 0,01 моль/дм³ растворе гидроксида калия. (Ответ: $9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; 11,95)
19. Вычислить концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе хлороводородной кислоты при pH 4.

(Ответ: 10 моль/дм³; 10 моль/дм³)

20 Рассчитать pH 0,60%-ного раствора уксусной кислоты. (Ответ: 2,38)

21 Вычислить pH 0,1 моль/дм³ раствора фенола, если $K_{C_6H_5OH} = 1 \cdot 10^{-10}$. (5,48)

22 Чему равна степень диссоциации 0,01 моль/дм³ водного раствора уксусной кислоты, если $K_{CH_3COOH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$? ($4,2 \cdot 10^{-1}$ или 4,20%)

23 Вычислить pH 10%-ного раствора аммиака. Ответ: (11,71)

24 Найти концентрацию водородных ионов в 2М, 0,5М и 0,2М растворе уксусной кислоты ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

АКТИВНОСТЬ И ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Для оценки способности ионов сильных электролитов вступать в химические реакции введено понятие «активность».

Активность (а) - эффективная (кажущаяся) концентрация иона в водном растворе с учётом электростатического взаимодействия между ионами, соответственно которой он вступает в химические взаимодействия.

Мерой отклонения свойств реальных растворов от идеальных является **коэффициент активности** f - отношение активности (а) к истинной концентрации иона (С):

$$f_a = a/C$$

В идеальных и близких к ним растворах межионное взаимодействие практически отсутствует. Для таких растворов $f \rightarrow 1$, $a \rightarrow C$.

Отклонение реальных растворов от идеальных зависит не только от концентрации ионов, но и от величины их заряда. Оба эти фактора учитывает величина, называемая **ионной силой** раствора (μ , I) равная полусумме произведения молярной концентрации всех ионов в растворе на квадрат заряда каждого иона:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Единица измерения «а» и «С» - моль/дм³ (моль/л), коэффициент активности и ионная сила раствора не имеют размерности.

Для данной ионной силы коэффициенты активности ионов можно найти в справочной химической литературе или расчётным путем.

Для растворов с ионной силой 0,01 - 0,2 коэффициенты активности можно рассчитать по уравнению Дебая - Хюккеля:

Для растворов с ионной
коэффициенты активности
формуле:

$$\lg f_a = \frac{-0,5 Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

силой 0,0005 - 0,01

$$\lg f_a = -0,5 Z^2 \sqrt{I}$$

вычисляют по

Если ионная сила раствора меньше 0,0005, коэффициенты активности близки к единице, и для расчета можно пользоваться не активностями, а молярными концентрациями ионов.

Примеры решения задач по определению активной концентрации раствора и ионной силы.

Алгоритм решения

1. Написать уравнение диссоциации сильного электролита.
2. Определить молярную концентрацию соответствующих ионов в растворе.
3. Вычислить ионную силу раствора.
4. Рассчитать или найти значения коэффициентов активности в справочной литературе.
5. Рассчитать активность соответствующих ионов.

Пример 1. Рассчитать ионную силу 0,005 М раствора CaCl_2 и коэффициенты активности ионов Ca^{+2} и 2Cl^-

Решение:

Согласно уравнению диссоциации $\text{CaCl}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; концентрация ионов Ca^{+2} равна $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а ионов $\text{Cl}^- = 1 \cdot 10^{-2}$. Ионную силу раствора рассчитывают по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} \cdot (5 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 10^{-2}) = 0,015$$

Коэффициенты активностей ионов определяют по формуле:

$$-\lg f = \frac{0,5 \cdot Z^2 \sqrt{I}}{I} + \sqrt{I} = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,015}}{I} + \sqrt{0,015} = 0,22; \quad f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,61;$$

$$-\lg f_{\text{Cl}^-} = \frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,015}}{I} + \sqrt{0,015} = 0,054; \quad f_{\text{Cl}^-} = 0,87$$

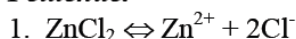
следовательно, активность ионов вычисляется по формуле:

$$a_{\text{иона}} = C \cdot f \cdot a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,61 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3;$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,87 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Пример 2. Рассчитать активность ионов в растворе хлорида цинка с концентрацией 0,005 моль/дм³

Решение.



$$2. C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,005 \text{ моль/дм}^3; C_{\text{Cl}^-} = 2C_{\text{Zn}^{2+}} = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$3. I = \frac{1}{2} (C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot 2^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 4 + 0,010 \cdot 1) = 0,015$$

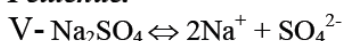
4. $f_{\text{Zn}^{2+}} = 0,64$; $f_{\text{Cl}^-} = 0,88$ – находят по таблицам справочника Ю.Ю.Лурье или рассчитывают так как в примере 1.

$$5. a_{\text{Zn}^{2+}} = f \cdot C = 0,64 \cdot 0,005 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$a_{\text{Cl}^-} = f \cdot C = 0,88 \cdot 0,010 = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Пример 3. Рассчитать активность ионов Na^+ и SO_4^{2-} в растворе, в 1 дм³ которого содержится 0,005 моль Na_2SO_4 и 0,002 моль CH_3COOH .

Решение.



Ионизацией молекул уксусной кислоты пренебрегают, так как слабые электролиты не вносят существенного вклада в ионную силу.

$$2. C_{\text{Na}^+} = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/дм}^3; C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,005 \text{ моль/дм}^3$$

$$3. I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 2^2) = 0,015$$

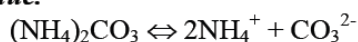
$$4. f_{\text{Na}^+} = 0,89 \cdot 0,01 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3;$$

$f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,63 \cdot 0,05 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ – находят по таблицам справочника Ю.Ю.Лурье или рассчитывают так как в примере 1.

Пример 4. Рассчитать ионную силу раствора, полученного при смешивании равных

объёмов 0,3 моль/дм³ растворов карбоната, хлорида и гидроксида аммония.

Решение.



Ионизацией молекул гидроксида аммония пренебрегают, так как слабые электролиты почти не влияют на ионную силу раствора.

При сливании общий объём полученного раствора увеличился в три раза, следовательно, концентрации ионов стали равны:

$$C_{\text{NH}_4^+} = 3 \cdot 0,1 = 0,3 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$I = \frac{1}{2} (0,3 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,4$$

Гидролиз. Расчет pH в растворах гидролизующихся солей.

Гидролиз - реакция взаимодействия вещества с ионами воды, сопровождающаяся нарушением равновесия диссоциации воды за счёт связывания ионов H⁺ или OH⁻ в малодиссоциирующее соединение.

Гидролиз солей

Основание	Кислота			
	одноосновная		многоосновная	
	сильная (HCl)	слабая (HCN)	сильная (H ₂ SO ₄)	слабая (H ₂ S)
многокислотное слабое [Al(OH) ₃]	AlCl ₃ Продукты: основные соли Al(OH)Cl ₂ , Al(OH) ₂ Cl. Гидролиз до конца не идёт; pH < 7	Al(CN) ₃ Продукты: основные соли Al(OH)(CN) ₂ , Al(OH) ₂ CN, Al(OH) ₃ и HCN. Гидролиз протекает полностью; pH зависит от силы кислоты и основания	Al ₂ (SO ₄) ₃ Продукты: основная соль Al(OH)SO ₄ и H ₂ SO ₄ . Гидролиз до конца не идёт; pH < 7	Al ₂ S ₃ Продукты: Al(OH)S, Al(OH) ₃ и H ₂ S. Гидролиз идёт до конца; pH зависит от силы кислоты и основания
многокислотное сильное [Ba(OH) ₂]	BaCl ₂ Гидролиз практически не идёт	Ba(CN) ₂ Продукты: Ba(OH)CN, HCN. Гидролиз до конца не идёт; pH > 7 (редкий случай)	BaSO ₄ Соли, практически нерастворимые в воде	BaS Продукты: Ba(HS) ₂ , Ba(OH) ₂ . Гидролиз до конца не идёт; pH > 7 (редкий случай)
однокислотное слабое (NH ₄ OH)	NH ₄ Cl Продукты: NH ₄ OH, HCl. Гидролиз идёт до свободного основания и кислоты; pH < 7	NH ₄ CN Продукты: NH ₄ OH, HCN. Гидролиз идёт до конца; pH зависит от силы кислоты и основания	(NH ₄) ₂ SO ₄ Продукты: кислая соль NH ₄ HSO ₄ и H ₂ SO ₄ . Гидролиз до конца не идёт; pH < 7	(NH ₄) ₂ S Продукты: NH ₄ OH, H ₂ S. Гидролиз идёт до конца; pH зависит от силы кислоты и основания
однокислотное сильное (NaOH)	NaCl Гидролиз не идёт	NaCN Продукты: NaOH, HCN. Гидролиз идёт до свободного основания и кислоты; pH > 7	Na ₂ SO ₄ Гидролиз не идёт	Na ₂ S Продукты: NaOH, NaHS. Гидролиз до конца не идёт; pH > 7

Количественно процесс гидролиза характеризуется **степенью гидролиза** (h) и **константой гидролиза** (K_г), которые связаны между собой

$$h = \sqrt{K_r / C_r}$$

Константа гидролиза определяется природой гидролизующегося иона. Для её расчёта нужно знать константу ионизации сопряжённой кислоты или основания.

Степень гидролиза зависит от природы соли и её концентрации.

Для гидролизующихся солей рассчитывают: $[H^+]$, $[OH^-]$, pH, pOH, a_{H^+} , a_{OH^-} , $p_{a_{H^+}}$, $p_{a_{OH^-}}$. pH раствора соли зависит от природы и концентрации гидролизующихся ионов в растворе.

А) Для солей, гидролизующихся по аниону:

$$\begin{array}{l} \text{An}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^- \\ \text{pH} > 7 \quad K_r = K_w / K_A \\ [\text{OH}^-] = h \cdot C_{\text{соли}} = \sqrt{K_r / C_{\text{соли}}} = \sqrt{K_w \cdot C_{\text{соли}} / K_A} \\ \text{pOH} = -\lg [\text{OH}] \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \\ [\text{H}^+] = \sqrt{K_w \cdot K_A / C_{\text{соли}}} \end{array}$$

или в логарифмической форме:

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_w + 1/2 \text{p}K_A + 1/2 \lg C_{\text{соли}}$$

Б) Для солей, гидролизующихся по катиону:

$$\begin{array}{l} \text{Kat}^+ + \text{HON} \rightleftharpoons \text{KatOH} + \text{H}^+ \\ \text{pH} < 7 \quad K_r = K_w / K_B \\ [\text{H}^+] = h \cdot C_{\text{соли}} = \sqrt{K_r / C_{\text{соли}}} = \sqrt{K_w \cdot C_{\text{соли}} / K_B} \\ \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \end{array}$$

или в логарифмической форме:

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_w - 1/2 \text{p}K_B - 1/2 \lg C_{\text{соли}}$$

В) Для солей, гидролизующихся по катиону и аниону, реакция раствора может быть нейтральной, слабокислой или слабосредней в зависимости от относительной силы кислоты и основания, образующих соль.

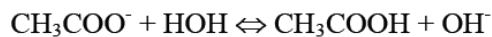
$$\begin{array}{l} [H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_A}{K_B}} \\ \text{pH} = 1/2 \text{p}K_w + 1/2 \text{p}K_A - 1/2 \text{p}K_B \end{array}$$

Примеры решения задач по расчету pH в растворах гидролизующихся солей.

Пример 1. Рассчитать pH и степень гидролиза в 0,1 моль/дм³ растворе CH₃COONa, K_{CH₃COOH} = 1,76·10⁻⁵.

Решение.

Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, т.е. гидролизует в растворе по аниону. Записывают уравнение гидролиза



pH > 7

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,76 \cdot 10^{-5}}} = 0,75 \cdot 10^{-5}$$

моль/дм³

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 7,5 \cdot 10^{-5} = 6 - 0,88 = 5,12$$

$$\text{pH} = 14 - 5,12 = 8,88 \quad \text{среда основная}$$

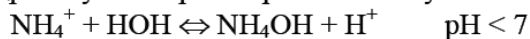
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}}$$

$$h = 0,75 \cdot 10^{-5} / 0,1 = 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ или } 0,75 \cdot 10^{-2} \% \quad \text{среда основная}$$

Пример 2. Вычислить pH и pOH 0,01 моль/дм³ раствора NH₄Cl, K_{NH₃·H₂O} = 1,76·10⁻⁵

Решение.

Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, т.е. гидролизует в растворе по катиону. Записывают уравнение гидролиза



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_B}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,01}{1,76 \cdot 10^{-5}}} =$$

$$2,37 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 2,37 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,38 = 5,62 \quad \text{pOH} = 14 - 5,62 = 8,38 \text{ среда слабокислая}$$