

Лекция 17

Гидролиз солей. Малорастворимые электролиты

План лекции

1. Гидролиз солей.
2. Количественные характеристики процесса гидролиза.
3. Гидролиз по катиону и аниону.
4. Расчет pH растворов солей.
5. Малорастворимые сильные электролиты
6. Произведение растворимости

Гидролиз солей - реакции обмена между молекулами воды и ионами соли с образованием слабых электролитов.

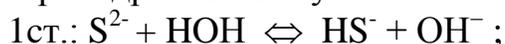
Все соли можно разделить на 4 типа:

1) Соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями – гидролиз по катиону (NH_4Cl , AgNO_3 , AlBr_3 , CuSO_4 и т. д.)

Например: $\text{Ag}^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$ - кислая среда $\text{pH} < 7$.

2) Соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями - гидролиз по аниону (K_2SiO_3 , Na_2S , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и т. д.)

Например: гидролиз по ступеням:



3) Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой - гидролиз по аниону и по катиону (NH_4CN , PbCO_3 , Al_2S_3 и т.д.)

Например: $\text{NH}_4\text{CN} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$.

Гидролиз по аниону: $\text{CN}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$;

по катиону: $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$;

суммарно: $\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$.

Среда слабоосновная, или слабокислая, или нейтральная (здесь – слабоосновная, т.к. CN^- гидролизует сильнее).

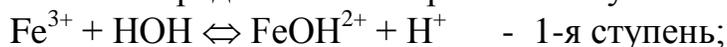
Если в результате гидролиза образуются малорастворимые или газообразные вещества, то гидролиз необратимый:

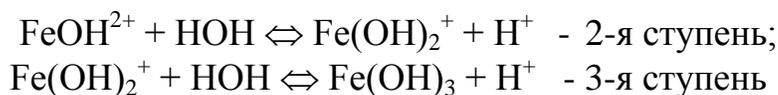


4) Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, – гидролизу не подвергаются (Na_2SO_4 , KI , NaBr , CsCl , RbNO_3 и т. д.)

Раствор нейтральный: $\text{pH} \approx 7$.

Гидролиз многозарядных ионов протекает ступенчато:





При комнатных температурах гидролиз идет преимущественно по 1-ой ступени.

Смещение гидролитического равновесия в сторону усиления гидролиза:

- разбавление (увеличение концентрации H_2O),
- повышение температуры (эндотермическая реакция $\Delta H_{\Gamma} > 0$),
- удаление продуктов гидролиза из сферы реакции (связывание ионов H^+ и OH^-).

Например, при сильном разбавлении раствора, при нагревании или добавлении оснований равновесие гидролиза иона железа (III) смещается вправо и гидролиз может идти вплоть до выпадения осадка малорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Количественные характеристики гидролиза.

Константа гидролиза K_{Γ} – константа гидролитического равновесия реакции $\text{Ag}^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$.

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{AgOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Ag}^+}} \quad - \text{константа гидролиза (для разбавленных растворов } a = c)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{AgOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{K_B \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}$$

$K_{\text{Д}(\text{AgOH})} : \text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{ДAgOH (продукта)}}} \quad - \text{константа гидролиза по катиону}$$

Для процесса гидролиза по ступеням:

1ст.: $\text{S}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ основная среда,

2ст.: $\text{HS}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ $\text{pH} > 7$.

Для 1-й стадии:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{C_{HS^-} \cdot C_{OH^-}}{C_{S^{2-}}} = \frac{C_{HS^-} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{S^{2-}} \cdot C_{H^+}}, \text{ откуда}$$

$$K_{\Gamma_1} = \frac{K_B}{K_{\text{ДHS}^-}} = \frac{K_B}{K_{\text{продукта}}} = \frac{K_B}{K_{\text{Д2H}_2\text{S}}}$$

$$K_{\Gamma(1\text{ст})} = 10^{-14} / 10^{-14} = 1$$

Для 2-й стадии:

$$K_{\Gamma_2} = \frac{C_{H_2S} \cdot C_{OH^-}}{C_{HS^-}} = \frac{C_{H_2S} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HS^-} \cdot C_{H^+}}, \text{ откуда}$$

$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_B}{K_{\text{ДH}_2\text{S}}} = \frac{K_B}{K_{\text{продукта}}} = \frac{K_B}{K_{\text{Д1H}_2\text{S}}}$$

$$K_{\Gamma(2\text{ст})} = 10^{-14} / 1,1 \cdot 10^{-7} = K_{\Gamma(2\text{ст})} = 10^{-14} / 1,1 \cdot 10^{-7} = 9,1 \cdot 10^{-8}$$

Нетрудно видеть, что $K_{\Gamma(1\text{ст})} > K_{\Gamma(2\text{ст})}$.

Если соль образована **слабым основанием и слабой кислотой**, то

$$K_{\Gamma} = K_B / K_{\text{Дк}} \cdot K_{\text{До}}$$

где $K_{\text{Дк}}$ и $K_{\text{До}}$ - константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания - продуктов гидролиза.

Степень гидролиза β : отношение концентрации гидролизованных ионов соли к общей концентрации ионов, подвергающихся гидролизу.

$$\beta = \frac{c_{\Gamma}}{c_0},$$

c_{Γ} - равновесная концентрация гидролизованных ионов;

c_0 - исходная концентрация ионов соли, подвергающихся гидролизу.

По определению, всегда $\beta < 1$.

Связь степени гидролиза β с константой гидролиза K_{Γ}

(аналогично закону Оствальда):

$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot c_0 / (1 - \beta)$$

Если $\beta \ll 1$, то $K_{\Gamma} \approx \beta^2 \cdot c_0$ и $\beta \approx \sqrt{K_{\Gamma} / c_0}$.

Вывод: с уменьшением концентрации гидролизующейся соли *степень гидролиза* (то есть глубина его протекания) *увеличивается*.

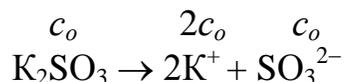
Константа гидролиза (как и любая константа равновесия) зависит:

- от природы реагентов,
- от температуры, так как гидролиз - процесс эндотермический ($\Delta H_{\Gamma} < 0$) и с ростом температуры K_{Γ} увеличивается.

Расчет pH растворов солей с гидролизом по аниону:

Задача. Рассчитать K_{Γ} , β и pH 0,01 М раствора K_2SO_3 , учитывая 1-ю ступень.

Решение. Диссоциация сильного электролита K_2SO_3 :



Гидролиз по SO_3^{2-} :

1-ая ступень: $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$

$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_B}{K_{\text{дн}HSO_3^-}} = \frac{K_B}{K_{\text{д}2H_2SO_3}} = \frac{10^{-14}}{6.3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}$$

2-ая ступень: $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$

$$K_{\Gamma 2} = \frac{K_B}{K_{\text{д}1H_2SO_3}} = \frac{10^{-14}}{1.7 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-13}; \quad K_{\Gamma 1} \gg K_{\Gamma 2}$$

1-й способ

	SO_3^{2-}	HSO_3^-	OH^-
$c_{\text{исход}}$	c_0	0	0
Δc	x	x	x
$c_{\text{равн}}$	$c_0 - x$	x	x

$$K_{\Gamma 1} = \frac{[HSO_3^-] \cdot [OH^-]}{[SO_3^{2-}]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} (*) \Rightarrow x = [OH^-] \Rightarrow pOH \Rightarrow pH$$

$$x = [OH^-] = 4 \cdot 10^{-5}; \quad pOH = -\lg[OH^-] = 4,4; \quad pH = 14 - 4,4 = 9,6.$$

Обратная задача. Зная pH раствора, рассчитать его концентрацию c_0 .

Алгоритм решения: $pH \Rightarrow pOH; x = 10^{-pOH} \Rightarrow x (*) \Rightarrow c_0$

2-й способ

По определению: $\beta = c_{\Gamma}/c_0 = [\text{OH}]/c_0 \Rightarrow [\text{OH}] = \beta \cdot c_0$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}] = 14 + \lg \beta \cdot c_0$$

а) β - по строгой формуле;

б) β - по приближенной формуле (если $K_{\Gamma} < 10^{-4}$):

$$\beta \approx \sqrt{K_{\Gamma} / c_0} = \sqrt{1.59 \cdot 10^{-7} / 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-3} \ll 1 \Rightarrow$$

расчет по приближенной формуле правомерен.

$$[\text{OH}] = \beta \cdot c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg [\text{OH}] = 14 - 4,4 = 9,6$$

$$K_{\Gamma} = K_B / K_D \Rightarrow \beta \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} \Rightarrow c_{\text{OH}^-} = \beta \cdot c_0 \Rightarrow \text{pH} = 14 + \lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0}$$

Приближенный расчет pH растворов гидролизующихся солей по катиону:

$$K_{\Gamma} = K_B / K_{D_{\text{осн}}} \Rightarrow \beta \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}} \Rightarrow c_{\text{H}^+} = \beta \cdot c_0 \Rightarrow \text{pH} = - \lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0}$$

Если гидролиз идет по катиону и аниону:

то концентрация соли не влияет на $\beta \Rightarrow$

$$\beta \approx \sqrt{K_{\Gamma}}$$

$$\text{где } K_{\Gamma} = K_B / K_{\text{ДК}} \cdot K_{\text{ДО}}; [\text{H}^+] = \sqrt{K_B \cdot K_{\text{ДК}} / K_{\text{ДО}}}$$

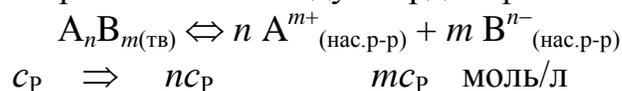
$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_B + 1/2 \lg K_{\text{Д(к-ты)}} - 1/2 \lg K_{\text{Д(осн)}})$$

Малорастворимые электролиты

Напомним:

Растворимость C_p - концентрация насыщенного раствора электролита при данной температуре

В насыщенных растворах сильных электролитов $A_n B_m$ устанавливается равновесие между твердой фазой и ионами в р-ре:



$$K = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m$$

в насыщенных растворах произведение активностей - *const*

$$K = \text{ПР}_{AnBm}, \text{ т.к. } a_{AnBm(\text{тв})} = \text{const}$$

ПР_{AnBm} - произведение растворимости

Произведение активностей ионов, содержащихся в насыщенном растворе электролита, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется произведением растворимостей.

ПР зависит: от природы электролита, от температуры;

ПР не зависит от активностей ионов.

Имеет практическое значение для малорастворимых соединений, когда $\gamma \rightarrow 1$ и $a \approx c$. ПР_{25С} таких малорастворимых электролитов табулированы.

• Пример: $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{тв}) \Leftrightarrow 2\text{Ag}^+_{(\text{р-р})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{р-р})}$

$$\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ при } 298\text{K}$$

Условие выпадения осадка малорастворимого вещества из раствора:

Если $(a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m) > \text{ПР}_{\text{табл}}$ – осадок выпадает.

Если $(a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m) < \text{ПР}_{\text{табл}}$ – осадок не выпадает.

Пример. Можно ли приготовить раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрации $c=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, если $\text{ПР } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 6 \cdot 10^{-6}$

Решение. $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$

1) Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2}(c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2) = 8 \cdot 10^{-3};$$

2) По правилу ионной силы определим коэффициенты активности из таблицы:

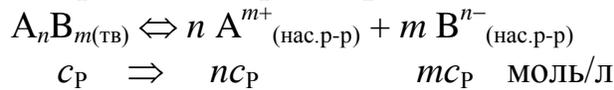
$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \approx 0,61 \quad \gamma_{\text{OH}^-} \approx 0,93$$

3) Рассчитаем произведение активностей ПА в растворе требуемой концентрации:

$$\text{ПА} = a_{\text{Ca}^{2+}}(a_{\text{OH}^-})^2 = 0,61 \cdot 2 \cdot 10^{-3} (0,93 \cdot 4 \cdot 10^{-3})^2 = 1,69 \cdot 10^{-8}$$

ВЫВОД: $\text{ПА} < \text{ПР}_{\text{табл}} \rightarrow$ раствор заданной концентрации можно приготовить.

Зная ПР, легко рассчитать растворимость c_p и наоборот:



$$ПР = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m = (\gamma_A^{m+} \cdot n \cdot c_p)^n \cdot (\gamma_B^{n-} \cdot m \cdot c_p)^m =$$

$$= (\gamma_A^{m+})^n \cdot (\gamma_B^{n-})^m \cdot n^n \cdot m^m \cdot (c_p)^{n+m}$$

$$c_p = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{(\gamma_{A^{m+}})^n \cdot (\gamma_{B^{n-}})^m \cdot n^n \cdot m^m}}$$

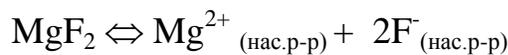
растворимость малорастворимого сильного электролита.

если $\gamma \rightarrow 1$,

$$c_p = \sqrt[n+m]{ПР / n^n \cdot m^m}$$

Задача. Определить c_p MgF_2 , в растворе, в котором $\gamma(Mg^{2+}) = 0,7$, $\gamma(F^-) = 0,96$.

Решение:



$$ПР(MgF_2) = 4 \cdot 10^{-9} = a_{Mg^{2+}} \cdot a_{F^-}^2$$

$$c_p = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-9}}{0,7 \cdot 0,96^2 \cdot 2^2 \cdot 1}} = \sqrt[3]{1,55 \cdot 10^{-9}} = 0,54 \cdot 10^{-2} \text{ МОЛЬ/Л.}$$

Растворимость c_p зависит от:

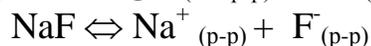
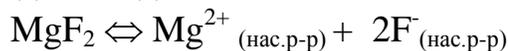
1) ионной силы раствора – введение растворимого электролита, не имеющего общих ионов(напр. NaCl)

$$ПР = \gamma_{Mg^{2+}} \cdot c_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{F^-}^2 \cdot c_{F^-}^2$$

С ростом ионной силы раствора (I) $\Rightarrow \gamma_i \downarrow \Rightarrow c_p$ увеличивается.

\Rightarrow так как при $T = \text{const} \Rightarrow ПР = \text{const}$

2) введения одноименного иона

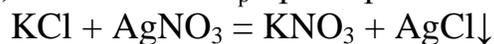


$c_{F^-} \uparrow \Rightarrow$ равновесие смещается влево $\Rightarrow c_p \downarrow$

На этом явлении основано разделение элементов методом осаждения:

растворимость CaCO_3 и MgCO_3 падает при введении в раствор хорошо растворимых K_2CO_3 или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow$ ионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} удаляются из раствора.

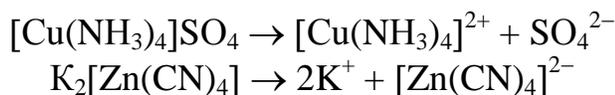
3) Повышение c_p при образовании комплексов:



$\text{AgCl} \downarrow + \text{KCl} = \text{K}[\text{AgCl}_2]$ - хорошо растворим.

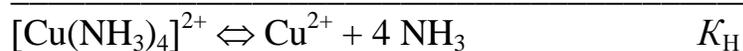
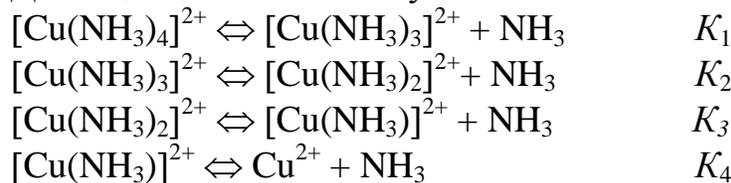
РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения диссоциируют в растворах как сильные электролиты на внешнюю и внутреннюю сферы (комплексы).



Комплексы (комплексные ионы) диссоциируют как слабые электролиты.

Диссоциация - многоступенчатая:



Константа суммарной реакции K_H - *константа нестойкости*, равна произведению констант диссоциации по отдельным ступеням

$$K_H = K_1 K_2 K_3 K_4.$$

$$K_H = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^4}{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} \approx \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2,14 \cdot 10^{-13} \quad \text{при } 298\text{K}$$

В растворах прочных комплексов концентрация *ионов комплексообразователя* мала.

В общем виде для диссоциации комплекса $[\text{MX}_n]^z \Leftrightarrow \text{M}^{n+} + n\text{X}^m$

$$K_H = \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_{X^m}^n}{a_{[MX_n]^z}}$$

z - заряд комплекса; n^+ - заряд комплексообразователя; m - заряд лиганда.
Константа обратного процесса, т. е. процесса образования комплекса, называется *константой устойчивости*.

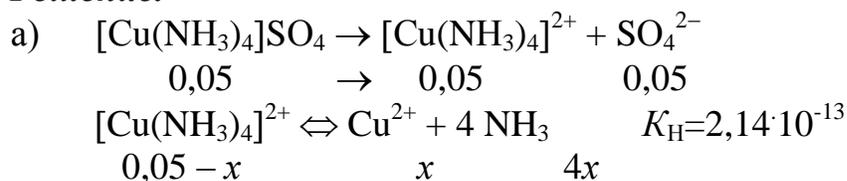
$$K_y = 1/K_H.$$

Чем ниже *константа нестойкости* комплекса и чем выше *константа устойчивости*, тем прочнее комплекс.

Константы нестойкости K_H и *устойчивости* K_y зависят от природы лигандов и комплексообразователя, а также от значения координационного числа.

Пример. Определите концентрацию ионов Cu^{2+} в 0,05 М растворе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$: а) в отсутствие избытка лигандов; б) при концентрации аммиака NH_3 0,1 моль/л

Решение.



$$K_H = x \cdot (4x)^4 / (0,05 - x) \approx x \cdot (4x)^4 / 0,05 = 2,14 \cdot 10^{-13}$$

$$\Rightarrow x = [\text{Cu}^{2+}] = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

(т.к. K_H очень мало, можно пренебречь x по сравнению с 0,05)

б) при избытке NH_3 вместо $4x \rightarrow 0,1$

$K_H = x \cdot (0,1)^4 / 0,05 = 2,14 \cdot 10^{-13}$. Откуда $x = [\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-10}$ моль/л, то есть на 5-6 порядков меньше!