

Лекция 5

Протолитические равновесия в растворах солей (гидролиз). Буферные растворы. Равновесие осадок-раствор. Произведение растворимости.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

ГИДРОЛИЗ – взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого рН среды солей отличается от 7

Соли слабых кислот и сильных оснований	Соли сильных кислот и слабых оснований		Соли слабых кислот и слабых оснований	Соли сильных кислот и сильных оснований
Na_2CO_3	NH_4Cl	AlCl_3	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	NaCl

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Гидролиз анионов (основания Бренстеда)

АНИОНЫ СЛАБЫХ КИСЛОТ
конкурируют с водой за

pH среды растворов солей > 7

CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , S^{2-}

~~АНИОНЫ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ
не конкурируют с водой за протон~~

~~pH среды растворов солей = 7~~

~~Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-~~



$$K_{r1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} \approx 2 \cdot 10^{-2}$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Гидролиз анионов (основания Бренстеда)

АНИОНЫ СЛАБЫХ КИСЛОТ
конкурируют с водой за

pH среды растворов солей > 7

CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , S^{2-}

~~АНИОНЫ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ
не конкурируют с водой за протон~~

~~pH среды растворов солей = 7~~

~~Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-~~



$$K_{r1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} \approx 2 \cdot 10^{-2}$$



~~$$K_{r2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-4}} = 6 \cdot 10^{-11}$$~~

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Гидролиз анионов (основания Бренстеда)

АНИОНЫ СЛАБЫХ КИСЛОТ
конкурируют с водой за

pH среды растворов солей > 7

CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , S^{2-}

~~АНИОНЫ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ
не конкурируют с водой за протон~~

~~pH среды растворов солей = 7~~

~~Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-~~



Расчет pH 0,1 М раствора Na_2CO_3

$$K_{\text{r1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}}$$

$$K_{\text{r1}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}} \approx 2 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{r1}} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 0,45 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,45 \cdot 10^{-2} = 2,35$$

$$\text{pH} = 14 - 2,35 = 11,65$$

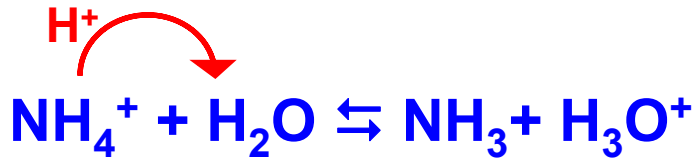
ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Гидролиз катионов имеющих протон (кислоты Бренстеда)

КАТИОНЫ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Способны отдавать свой
протон молекуле воды-

рН среды растворов меньше 7



Расчет рН 0,1 М раствора соли NH_4Cl

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{NH}_3}} \approx 5 \cdot 10^{-10}$$

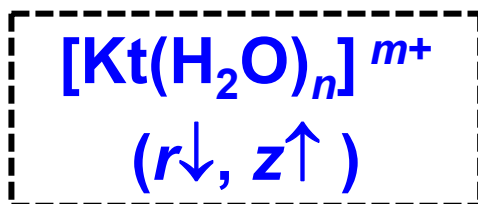
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 0,7 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,7 \cdot 10^{-5} = \underline{\underline{5,15}}$$

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Гидролиз катионов металлов



$\Delta_{\text{гидр.}} H \uparrow$

Силы отталкивания между Кат и H^+ (молекулы H_2O)

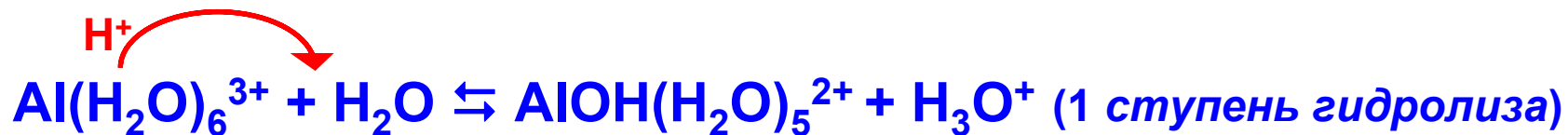


КАТИОНЫ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ	Cu^{2+} , Fe^{3+} Cr^{3+} , Al^{3+}	Способны протон гидратной молекуле	отдавать молекулы оболочки воды-	$\text{pH} < 7$
КАТИОНЫ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ	Na^+ , K^+ Ag^+ , Ba^{2+}	растворителя Не способны	отдавать протон молекулы гидратной оболочки молекуле воды-	$\text{pH} = 7$

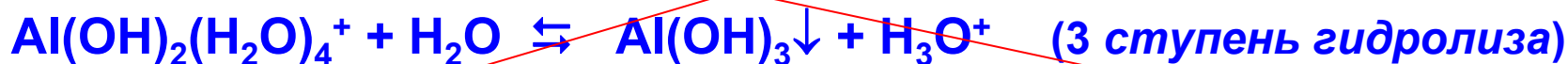
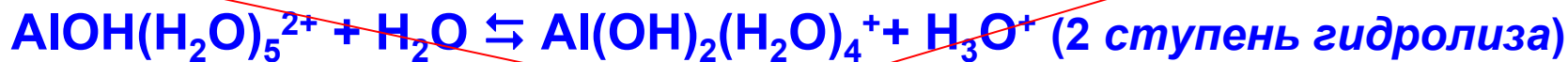
растворителя

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Гидролиз катионов металлов (кислоты Бренстеда)



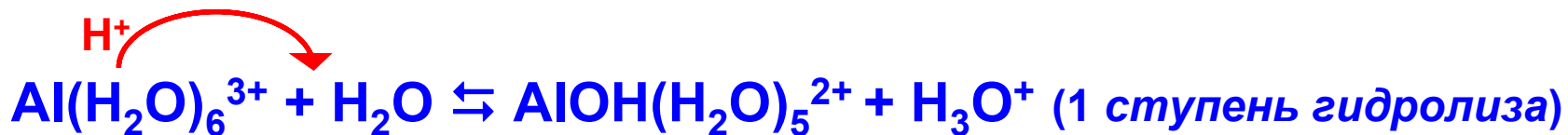
$$K_{\text{r1}} = \frac{[\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{3(\text{Al}(\text{OH})_3)}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-9}} \approx 8 \cdot 10^{-6}$$



$$K_{\text{r1}} \gg K_{\text{r2}} \gg K_{\text{r3}}$$

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Гидролиз катионов металлов (кислоты Бренстеда)



$$K_{\Gamma 1} = \frac{[\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{3(\text{Al}(\text{OH})_3)}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-9}} \approx 8 \cdot 10^{-6}$$

Расчет pH 0,1 М раствора AlCl_3

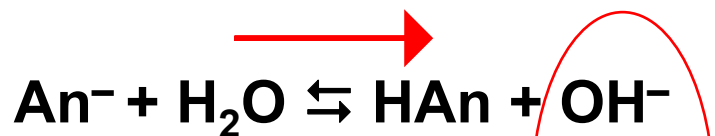
$$K_{\Gamma 1} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{(\text{исх.})\text{Al}^{3+}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{Al}^{3+}}} = \sqrt{8 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1} = 0,89 \cdot 10^{-3}$$

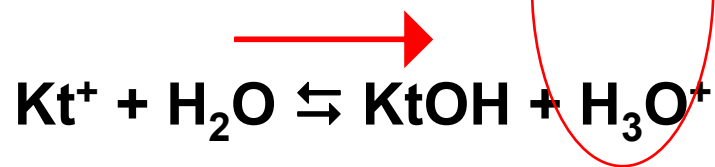
$$\text{pH} = \underline{\underline{3,05}}$$

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Одновременный гидролиз катиона и аниона растворимой соли



$$K_{\Gamma(\text{An})} = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = \frac{K_b}{K(\text{HAn})}$$



$$K_{\Gamma(\text{Kt})} = \frac{[\text{KtOH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Kt}^+]} = \frac{K_b}{K(\text{KtOH})}$$

Соль	K (кислоты)	K (основания)	$K_2(\text{An})$	$K_2(\text{Kt})$	pH
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$= 1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$= 5,6 \cdot 10^{-10}$	7
HCOONH_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$> 1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$< 5,6 \cdot 10^{-10}$	< 7
NH_4CN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$< 1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$> 5,6 \cdot 10^{-10}$	> 7

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

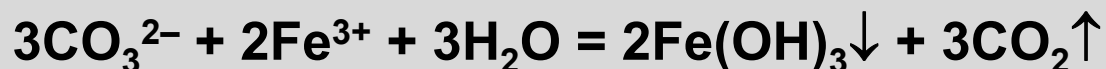
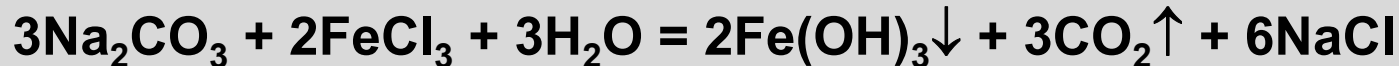
Необратимый гидролиз

Из-за гидролиза нельзя получить растворы солей очень слабых, летучих или нерастворимых кислот и оснований

при растворении:



при получении по обменной реакции:



СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

$$h = \frac{V_{\text{гидролиз. ионов}}}{V_{\text{общее к-во ионов}}}$$

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C_{\text{иона}}}{1-h} \quad h \ll 1 \quad K_{\Gamma} = h^2 C_{\text{иона}} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{иона}}}}$$

Зависимость h от $C_{\text{иона}}$

$C_{\text{иона}} \uparrow$ $K_{\Gamma} \text{ const}$ $h \downarrow$

$C_{\text{иона}} \downarrow$ $K_{\Gamma} \text{ const}$ $h \uparrow$

Зависимость h от T

$T \uparrow$ $K_{\Gamma} \uparrow$ $h \uparrow$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_v}{K_{\text{кисл. (осн.)}}}$$

$\Delta H \approx 60$ кДж

$T \downarrow$ $K_{\Gamma} \downarrow$ $h \downarrow$

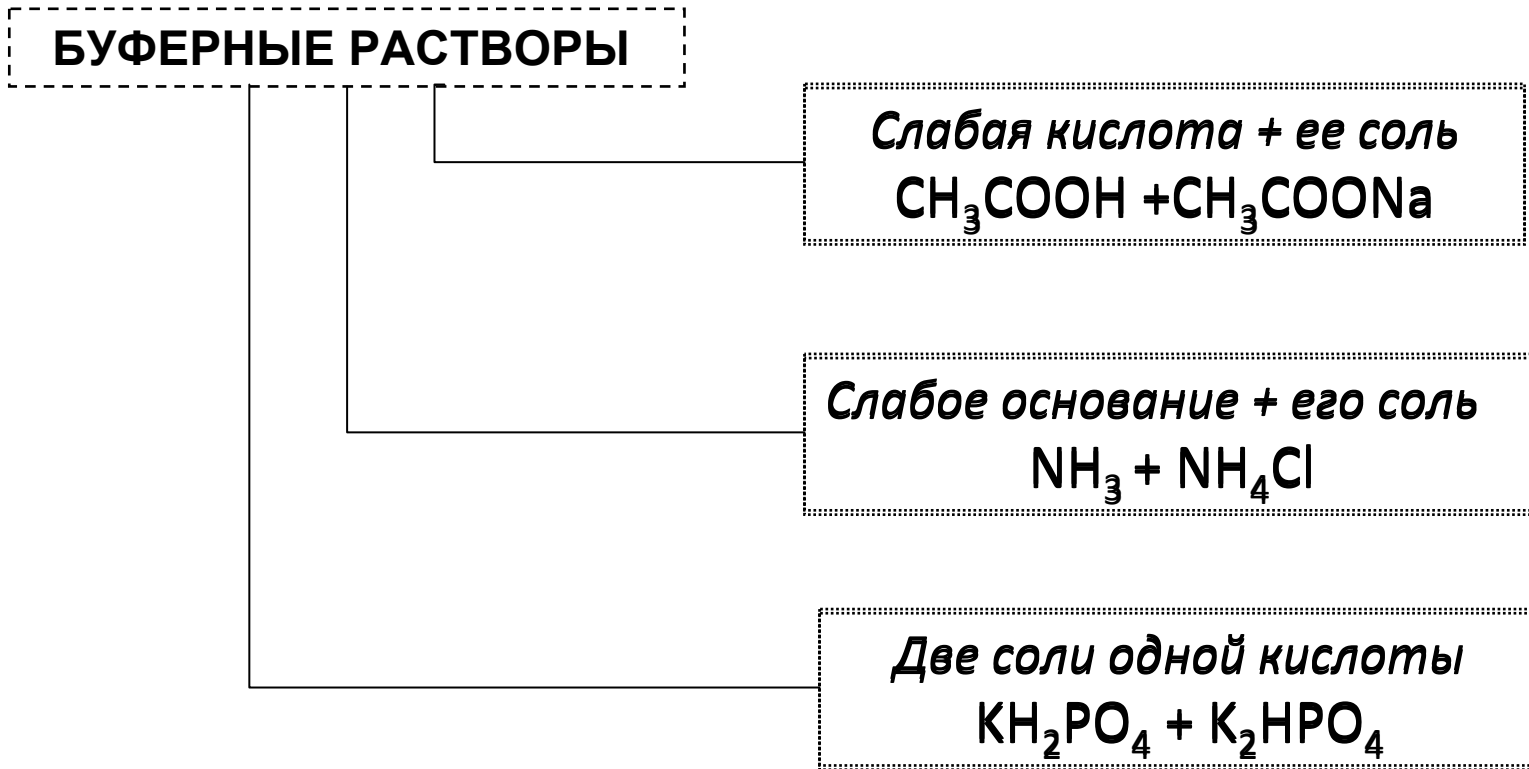
$\Delta H \approx -10 \div +10$ кДж

ВЫВОДЫ

- 1. Гидролизу подвергаются ионы, а не молекулы.**
- 2. Равновесие гидролиза (обычно, но не всегда) смещено в сторону исходных веществ.**
- 3. Чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем больше значение константы гидролиза и тем сильнее рН раствора отличается от 7.**
- 4. Гидролиз катиона слабого основания и гидролиз аниона многоосновной кислоты идет преимущественно по первой ступени.**
- 5. рН растворов солей, образованных катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, определяется соотношением констант диссоциации этой кислоты и этого основания.**
- 6. Нельзя получить растворы солей, образованных очень слабыми, нерастворимыми или летучими кислотами и основаниями.**
- 7. Гидролиз усиливается при разбавлении и нагревании.**

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы, рН которых незначительно изменяется при разбавлении или при добавлении к ним сильной кислоты или сильного основания, называют *буферными*.



РАСЧЕТ pH АММИАЧНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА (NH₃ + NH₄Cl)

$$C_{(\text{NH}_3)} = C_0$$

$$C_{(\text{NH}_4\text{Cl})} = C_{(\text{NH}_4^+)} = C_c$$



$$K_{(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{(\text{NH}_3)} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pOH} = -\lg K_{(\text{NH}_3)} - \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{(\text{NH}_3)} + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 14 - \text{p}K_{(\text{NH}_3)} + \lg \frac{C_0}{C_c}$$

$$[\text{NH}_3] = C_0 \quad [\text{NH}_4^+] = C_c$$

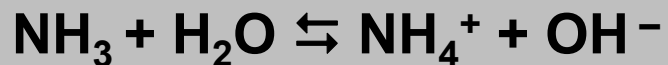
$$C_0 = C_c$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_0 = 9,25$$

БУФЕРНОЕ ДЕЙСТВИЕ

1 л буфера (0,1 моль NH_3 + 0,1 моль NH_4Cl) $\text{pH} = 9,25$

$$C(\text{NH}_3) = C_0$$

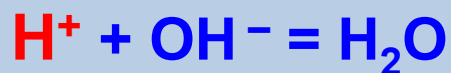


$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C(\text{NH}_4^+) = C_C$$



$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{(\text{NH}_3)} + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

0,01 моль HCl

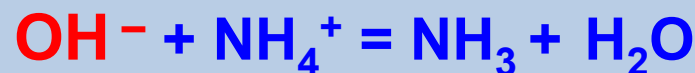


$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 9,16$$

0,01 моль NaOH



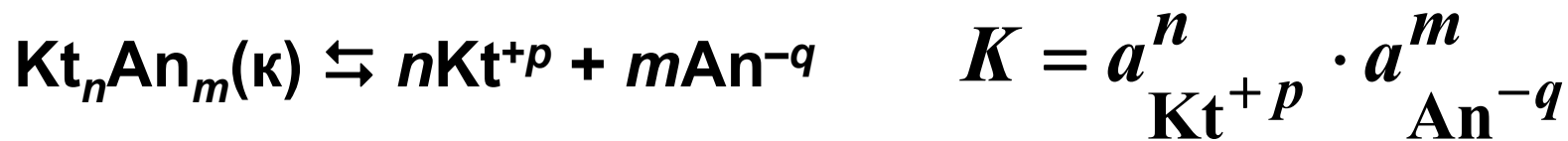
$$[\text{NH}_3] = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 9,34$$

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В насыщенном растворе сильного электролита



Для малорастворимого электролита

$$a_{\text{Kt}^{+p}} = [\text{Kt}^{+p}], \quad a_{\text{An}^{-q}} = [\text{An}^{-q}]$$

$$K = [\text{Kt}^{+p}]^n \cdot [\text{An}^{-q}]^m = \text{ПР}$$

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита произведение концентраций ионов в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, величина постоянная. Эта величина называется **произведением растворимости ПР** (табулированы)

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3,45 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{ПР}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2,0 \cdot 10^{-20}$$

$\alpha \rightarrow 1$

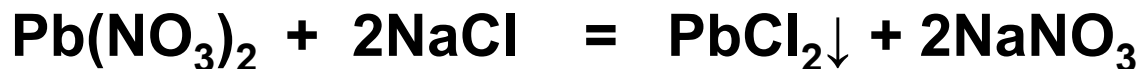
ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ



$$\text{ПР} = [\text{Kt}^{+p}]^n \cdot [\text{An}^{-q}]^m$$

0,1 M

0,1 M



$$C_{\text{Pb}^{2+}}^1 \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 = 0,05 \cdot (0,05)^2 = 1,25 \cdot 10^{-4} > \text{ПР} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{\text{Kt}^{+p}}^n \cdot C_{\text{An}^{-q}}^m > \text{ПР} \implies \text{осадок выпадает}$$

$$C_{\text{Kt}^{+p}}^n \cdot C_{\text{An}^{-q}}^m < \text{ПР} \implies \text{осадок не выпадает}$$

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ



$$\text{ПР} = [\text{Kt}^{+p}]^n \cdot [\text{An}^{-q}]^m$$

Смещение равновесия в растворе над осадком

Изменение C одноименных ионов смещает равновесие и не изменяет ПР



Осадок растворяется \rightarrow



Осадок выпадает \leftarrow

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ



$$\text{ПР} = [\text{Kt}^{+p}]^n \cdot [\text{An}^{-q}]^m$$

Смещение равновесия в растворе над осадком

Изменение C одноименных ионов смещает равновесие и не изменяет ПР



Изменение T смещает равновесие и изменяет ПР

