

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Основные теоретические положения

Вода является слабым электролитом, молекулы воды в незначительной степени диссоциируют на ионы: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Произведение концентраций ионов воды (*ионное произведение воды* – K_W) является величиной постоянной и при температуре 295К равно

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

С ростом температуры эта величина увеличивается.

Водородным показателем pH называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg [H^+] \text{ отсюда } [H^+] = 10^{-pH}.$$

Водородный показатель pH (табл. 1) характеризует среду водного раствора (нейтральная, кислая, щелочная).

Таблица 1

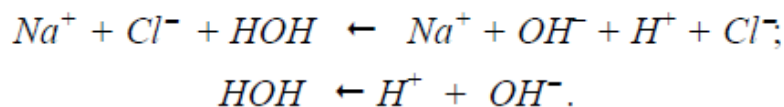
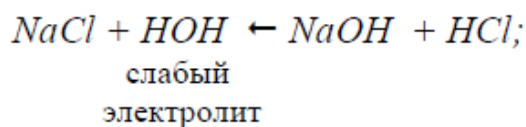
Значения равновесной концентрации ионов H^+ и pH в различных средах

Реакция среды	Соотношение концентраций H^+ и OH^-	Значения концентрации H^+ , моль/л	pH
Нейтральная	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 10^{-7}$	7
Кислая	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$[H^+] < [OH^-]$	$[H^+] < 10^{-7}$	> 7

Соли при растворении в воде могут подвергаться *гидролизу*, в результате, как правило, происходит изменение pH . *Гидролиз соли* – это процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого происходит связывание ионов воды (H^+ и OH^-) ионами соли в малодиссоциирующие соединения. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее

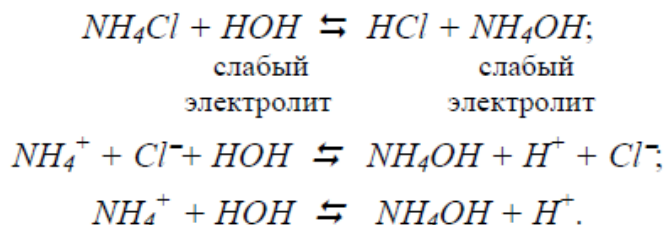
раствору кислотные или щелочные свойства. Таким образом, процесс гидролиза соли обратен процессу взаимодействия кислот с основаниями.

При растворении соли в воде происходит ее электролитическая диссоциация на анионы и катионы, но с водой могут взаимодействовать только ионы слабых электролитов. Поэтому соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, и pH среды не меняется, например:



Если катион соли является остатком слабого основания, то в результате взаимодействия с водой образуется слабое основание (соль гидролизуеться по катиону). Если анион соли – остаток слабой кислоты, то в результате гидролиза образуется слабая кислота (соль гидролизуеться по аниону). Если же катион и анион являются остатками слабого основания и слабой кислоты соответственно, то гидролиз протекает по катиону и аниону.

Гидролиз по катиону. Хлорид аммония NH_4Cl образован слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl . При растворении соль вступает в обменное взаимодействие с водой. Напишем молекулярное и ионно-молекулярные уравнения гидролиза данной соли

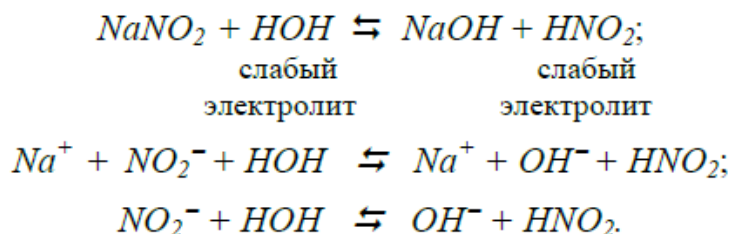


В данном случае устанавливается ионно-молекулярное равновесие, так как слабый электролит H_2O является одним из исходных веществ, а слабое основание NH_4OH – один из продуктов реакции.

В результате взаимодействия с водой хлорида аммония в растворе накапливаются свободные ионы H^+ и реакция среды становится кислой. Раствор данной соли окрасит лакмус и универсальный индикатор в красный цвет.

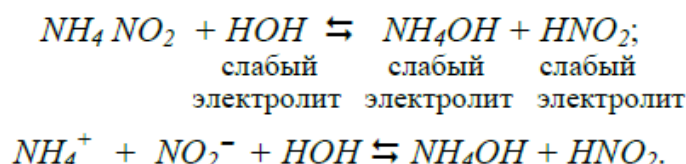
Гидролиз солей относится к обратимым реакциям и протекает тем полнее, чем более слабым электролитом будет кислота или основание, образующие соль. Причиной гидролиза, то есть веществами, смещающими равновесие гидролиза в сторону образования продуктов реакции, являются слабые кислоты и основания.

Гидролиз по аниону. Нитрит натрия $NaNO_2$ образован слабой кислотой HNO_2 и сильным основанием $NaOH$. Уравнения гидролиза нитрита натрия выглядят так:



Реакция среды в растворе нитрита натрия щелочная вследствие накопления свободных ионов OH^- и выполнения условия $C_{H^+} < C_{OH^-}$. Причиной гидролиза является образование слабой кислоты – HNO_2 . Таким образом, $NaNO_2$ гидролизуеться по аниону, раствор нитрита натрия окрасит фенолфталеин в малиновый цвет, лакмус, метилоранж и универсальный индикатор – в красный цвет.

Гидролиз по катиону и аниону. Нитрит аммония образован слабым основанием NH_4OH и слабой кислотой HNO_2 . При взаимодействии с водой образуются данные слабые электролиты:



NH_4NO_2 гидролизуеться как по катиону, так и по аниону. В данном случае рН среды меняется незначительно, т.к. $C_{H^+} \approx C_{OH^-}$.

Константа диссоциации кислоты и основания, образующих соль, определяет степень смещения ионно-молекулярного равновесия в сторону продуктов гидролиза.

В растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее кислотой и основанием. Данное равновесие характеризуется константой равновесия – *константой гидролиза* K_G :

$$K_G = \frac{K_W}{K_D},$$

где K_W – ионное произведение воды, равное 10^{-14} ;

K_D – константа диссоциации слабого электролита, образовавшего соль.

Чем меньше константа диссоциации кислоты и основания, тем больше константа гидролиза, т.е. соль гидролизуеться полнее.

Степень гидролиза β представляет собой отношение концентрации гидролизующихся молекул (c_M'') к исходной концентрации растворенных молекул соли (c_M):

$$\beta = \frac{c_M''}{c_M}.$$

Степень гидролиза зависит от константы диссоциации, температуры и концентрации соли.

Процесс гидролиза соли обратен экзотермическому процессу нейтрализации, а поэтому сопровождается поглощением теплоты. В соответствии с правилами химического равновесия нагревание раствора соли должно смещать равновесие в сторону процесса, который идет с поглощением теплоты, то есть усиливать гидролиз соли. Разбавление раствора водой также способствует протеканию гидролиза, так как увеличивается число ионов H^+ и OH^- , взаимодействующих с ионами соли. Если реакция среды раствора кислая, то уменьшить гидролиз можно добавлением сильной кислоты

(увеличивается концентрация продуктов реакции и равновесие смещается в сторону исходных веществ), а усилить - добавлением щелочи (ионы H^+ связываются с ионами OH^- в слабый электролит H_2O , что вызывает уменьшение концентрации продуктов реакции и смещение равновесия в сторону их образования). В случае щелочной среды добавлением кислоты гидролиз усиливается, а добавлением щелочи - уменьшается.

Решение типовых задач

Задача 1. Вычислите pH раствора гидроксида кальция с молярной концентрацией 0,005 моль/л, считая диссоциацию $Ca(OH)_2$ полной.

Решение. $pH = -\lg [H^+]$. Гидроксид кальция при диссоциации образует ионы кальция и гидроксид-ионы: $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$. Концентрация ионов OH^- связана с концентрацией ионов H^+ ионным произведением воды: $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$. Отсюда $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$.

Из уравнения диссоциации следует, что

$$[OH^-] = 2 [Ca(OH)_2] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

$$[H^+] = 10^{-14} / 0,01 = 10^{-12} \text{ моль/л; } pH = -\lg 10^{-12} = 12.$$

Задача 2. Водородный показатель раствора азотистой кислоты $pH = 3$, степень диссоциации $\alpha = 0,01$. Вычислите молярную концентрацию кислоты в растворе (c_M).

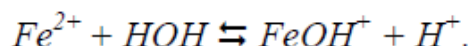
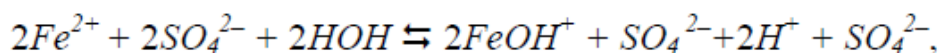
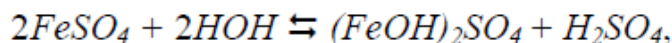
Решение. Так как водородный показатель $pH = -\lg [H^+]$, то $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3}$ моль/л. Из уравнения диссоциации азотистой кислоты $HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$, следует, что $[H^+] = [HNO_2]_{\text{диссоц}} = 10^{-3}$. Из выражения $\alpha = [HNO_2]_{\text{диссоц}} / [HNO_2]_{\text{общ}}$ следует:

$$c_M = [HNO_2]_{\text{общ}} = \frac{[HNO_2]_{\text{диссоц}}}{\alpha} = \frac{[H^+]}{\alpha},$$

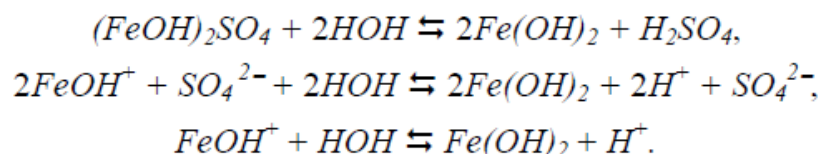
$$c_M = [HNO_2]_{\text{общ}} = \frac{[HNO_2]_{\text{диссоц}}}{\alpha} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

Задача 3. Какие из приведенных солей – $FeSO_4$, Na_2SO_3 , KCl – подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей. Какую реакцию среды имеют эти растворы?

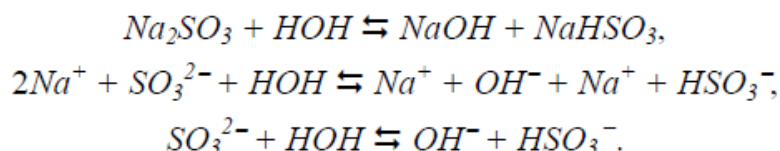
Решение. Соль $FeSO_4$ образована двухзарядным ионом Fe^{2+} слабого двухкислотного основания $Fe(OH)_2$ и ионом SO_4^{2-} сильной кислоты H_2SO_4 . Гидролиз такой соли протекает в две ступени. По первой ступени ионы Fe^{2+} связывают гидроксид-ионы OH^- воды в малодиссоциирующий ион $FeOH^+$, при этом ионы H^+ накапливаются, и раствор приобретает кислую реакцию, т.е. $pH < 7$.



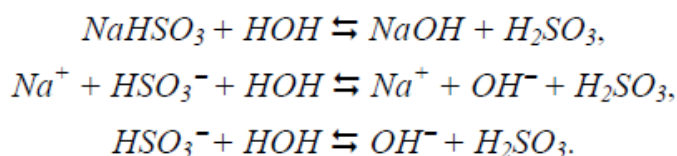
Гидролиз в обычных условиях протекает, главным образом, по первой ступени. Разбавление раствора и повышение температуры усиливает гидролиз и обуславливает его вторую ступень:



Na_2SO_3 образована сильным основанием $NaOH$ и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Гидролиз обуславливают двухзарядные ионы SO_3^{2-} . Гидролиз практически ограничивается первой ступенью:



При разбавлении и повышении температуры возможен гидролиз по II ступени, которая выражается уравнениями:



Ионы SO_3^{2-} связывают ионы H^+ в малодиссоциирующие ионы, при этом гидроксид-ионы накапливаются в растворе, и его среда ставится щелочной, т.е. $pH > 7$.

Соль KCl образована сильным основанием KOH и сильной кислотой HCl . Ионы K^+ не могут связать гидроксид-ионы, а ионы Cl^- не могут связать ионы H^+ воды. Эта соль гидролизу не подвергается. Реакция раствора нейтральная, т.е. $pH = 7$.