



# РАСТВОРЫ

# Гетерогенные равновесия растворов с осадком



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

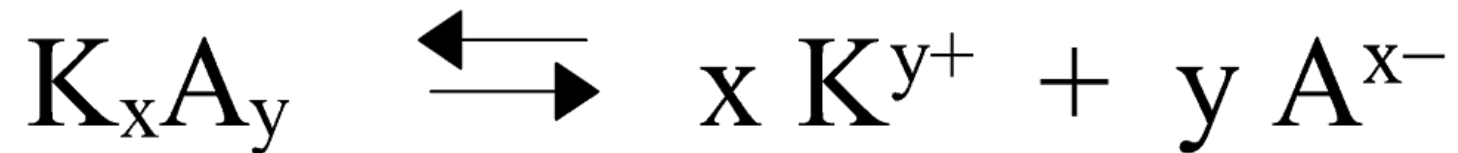
$[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  - равновесные концентрации ионов в растворе;  
 $[\text{CaCO}_3]$  - концентрация вещества в осадке (в твердой фазе), она постоянна.

$$K \cdot [\text{CaCO}_3] = K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

*Произведение растворимости* – это произведение концентраций ионов малорастворимого вещества в его насыщенном растворе в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Cu <sub>2</sub> S	$1 \cdot 10^{-48}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-17}$	HgS	$10^{-52}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaSO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	$10^{-23}$

## *Связь между произведением растворимости и растворимостью осадка*



$$K_{sp} = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

Обозначим молярную растворимость вещества через “S”. Тогда раствор будет содержать катионов  $[K^{y+}] = xS$  (моль/л), анионов -  $[A^{x-}] = yS$  (моль/л).

$$K_{sp} = [xS]^x [yS]^y$$

$$S = \frac{\sqrt[x+y]{K_{sp}}}{x^{\frac{x}{x+y}} y^{\frac{y}{x+y}}}$$

■ ПР позволяет вычислить концентрацию (растворимость) насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого электролита

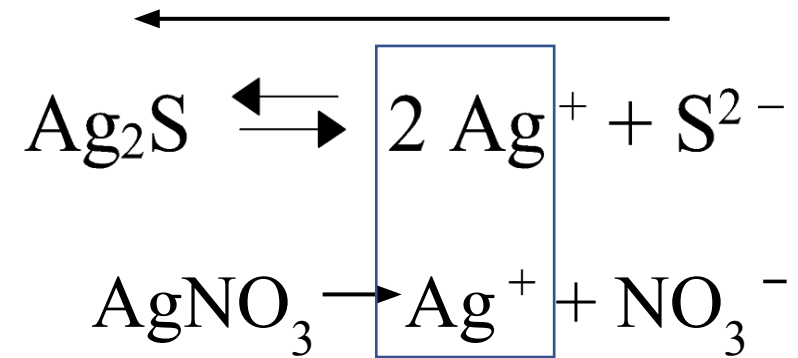
■ Пример

для  $\text{AgCl}$   $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$   $P = \sqrt{ПР}$

для  $\text{PbCl}_2$   $P = \sqrt[3]{ПР/4}$

для  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   $P = \sqrt[5]{ПР/108}$

В присутствии одноименных ионов  
равновесие смещается в сторону образования  
осадка (*эффект одноименного иона*).



В присутствии сильных электролитов, не содержащих общих ионов, подвижность ионов в растворе уменьшается и равновесие смещается в сторону большего растворения осадка (*солевой эффект*).

При добавлении к малорастворимому электролиту посторонней соли межйонные силы взаимодействия возрастают и коэффициенты активности ионов, составляющих молекулу малорастворимого электролита, уменьшаются до значений меньше единицы. Это вызывает увеличение растворимости электролита, так как раствор становится ненасыщенным вследствие введения посторонних ионов.

- По значениям ПР можно определять направление протекания ионнообменных реакций в растворах в тех случаях, когда и в левой, и в правой частях уравнения реакции находятся малорастворимые или практически нерастворимые вещества
- Пример



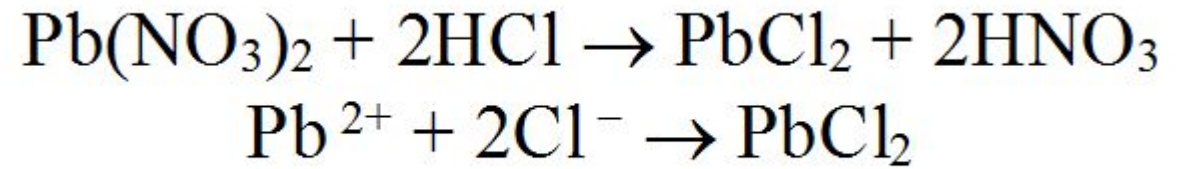
Реакция протекает в прямом направлении



Реакция протекает в обратном направлении  
(в сторону менее растворимых веществ)



## Образование осадков - реакции обмена



***Условие образования осадка:*** произведение концентраций ионов в растворе должно быть больше, чем величина произведения растворимости данного соединения. Например,  
$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 > K_{\text{sp}} (\text{PbCl}_2).$$

***Условие растворения осадка:*** произведение концентраций ионов в растворе ( $P_i$ ) меньше, чем величина произведения растворимости данного соединения ( $[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 < K_{\text{sp}} (\text{PbCl}_2)$  ).

# Последовательность осаждения ионов

- Если к раствору, содержащему смесь ионов, добавить ион, который осаждает каждый из них, то образование осадков малорастворимых электролитов происходит ступенчато (дробное осаждение)
- Первым осаждается тот электролит, для достижения ПР которого требуется наименьшая концентрация ионов осадителя

# Пример

- Если к раствору, содержащему анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , добавить ион-осадитель –  $\text{Ag}^+$ , осадки будут выпадать в следующем порядке:

	<b>AgI</b>	<b>AgBr</b>	<b>AgCl</b>
ПР:	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$

# Достижение полноты осаждения ионов

- Для достижения полноты осаждения одного вида ионов малорастворимого сильного электролита из его насыщенного раствора следует увеличить в растворе концентрацию другого вида ионов этого электролита



добавить  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



- Растворимость электролитов в воде уменьшается, если к их раствору добавить хорошо растворимые вещества (соли, спирт, ацетон) вследствие их гидратации

**Задача.** Выведите формулу зависимости произведения растворимости  $K_{sp}$  от растворимости  $S$  для  $Ag_2S$ .

**Решение.**



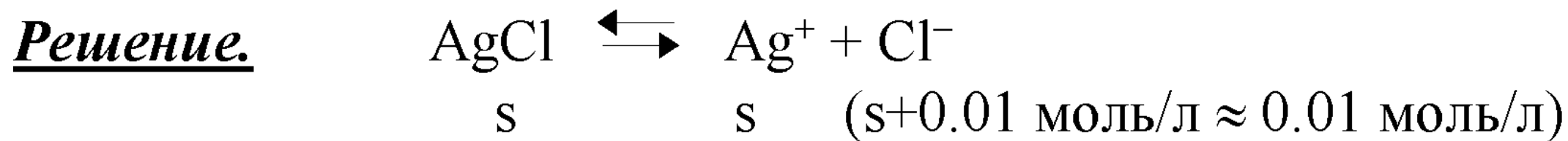
Согласно уравнению диссоциации соли,

$$[Ag^+] = 2S \text{ (моль/л)}, \quad [S^{2-}] = S \text{ (моль/л)}.$$

$$K_{sp} = (2S)^2 (S) = 4S^3, \quad \text{или}$$

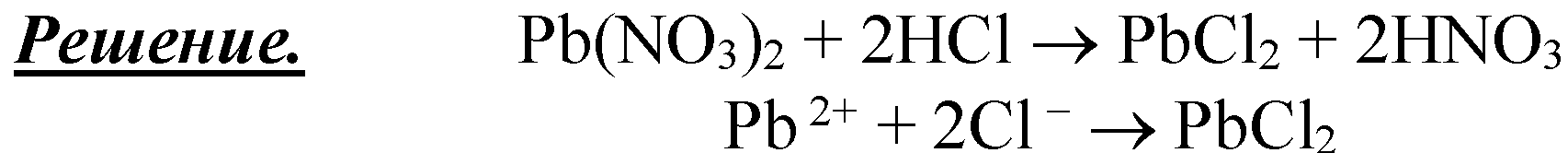
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

**Задача.** Вычислите растворимость AgCl в присутствии 0.01 М раствора HCl.



$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]\cdot[\text{Cl}^-] = s \cdot 0.01 = 1,6 \cdot 10^{-10}, \quad s = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

**Задача.** Выпадет ли осадок  $\text{PbCl}_2$  при смешивании равных объемов 0.01М раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и 0.02М раствора  $\text{HCl}$ ?



При смешивании равных объемов растворов концентрации реагирующих веществ уменьшаются в 2 раза. Концентрации ионов в растворе составляют:

$$[\text{Pb}^{2+}] = C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0.01 / 2 = 0.005 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cl}^-] = C(\text{HCl}) = 0.02 / 2 = 0.01 \text{ моль/л}$$

Произведение концентраций ионов в растворе:

$$P_i = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 0.005 \times (0.01)^2 = 5 \cdot 10^{-7}$$

Из таблицы находим, что  $K_{sp}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \cdot 10^{-5}$ .

Так как  $P_i < K_{sp}$ , то осадок  $\text{PbCl}_2$  не образуется.



# ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

обменная реакция ионов соли с молекулами воды, приводящей к образованию молекул и ионов новых слабых электролитов.

- частный случай реакции ионного обмена
- одно из химических свойств солей

### *Основные правила написания реакций гидролиза:*

1. Гидролизу подвергаются анионы слабых кислот и катионы слабых оснований, входящих в состав соли.

2. Гидролиз - процесс ступенчатый. На каждой ступени один гидролизующийся ион реагирует с одной молекулой воды.

3. В обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени. Гидролиз усиливается при нагревании и разбавлении растворов солей.

4. Гидролиз - процесс, как правило, обратимый, его равновесие можно смещать. Добавление одноименных ионов ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ), выделяющихся в процессе гидролиза, смещает равновесие в сторону уменьшения гидролиза. Добавление противоположных ионов, связывающих выделяющиеся ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в молекулы воды, смещает равновесие в сторону усиления гидролиза.

## *Типы реакций гидролиза.*

*1. Соль образована ионами сильного основания и сильной кислоты* (например, NaCl, KNO<sub>3</sub> и др.).

NaCl + H<sub>2</sub>O → гидролиз не идет (NaOH - сильное основание, HCl - сильная кислота).

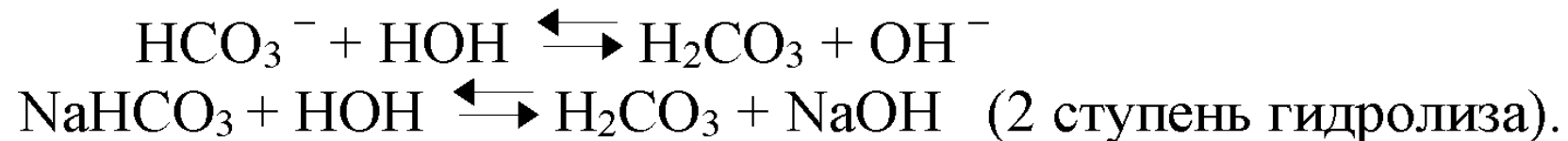
Среда нейтральная, pH=7

**2. Соль образована ионами сильного основания и слабой кислоты** (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KSCN}$  и др.).

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  гидролиз по аниону ( $\text{NaOH}$  - сильное основание,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  - слабая кислота).

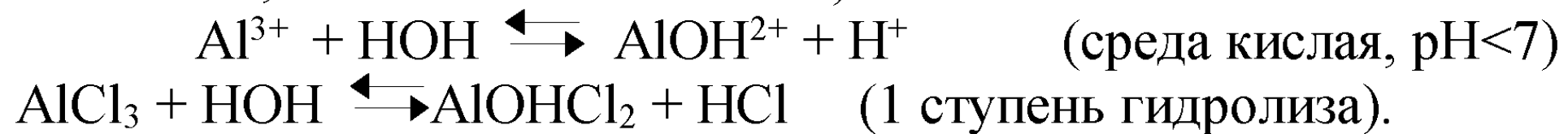


Добавление к раствору щелочей (NaOH), содержащих одноименные ионы ( $\text{OH}^-$ ), вызывает ослабление гидролиза (смещение равновесия влево по принципу Ле Шателье). Добавление к раствору кислот усиливает гидролиз за счет реакции  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , в результате которой концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в растворе уменьшается, и равновесие гидролиза смещается вправо. Гидролиз усиливается и начинает идти по второй ступени:



**3. Соль образована ионами слабого основания и сильной кислоты** (например,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  и др.).

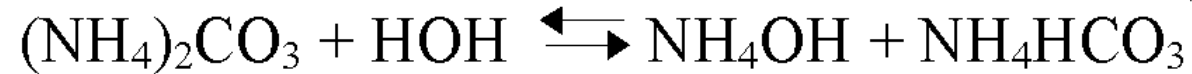
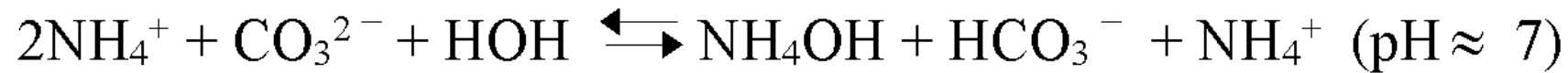
$\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  гидролиз по катиону ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  - слабое основание,  $\text{HCl}$  - сильная кислота).



**4. Соль образована ионами слабого основания и слабой кислоты:**

**а) соль растворима в воде** (например,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  и др.).

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  гидролиз идет сразу по катиону и аниону:



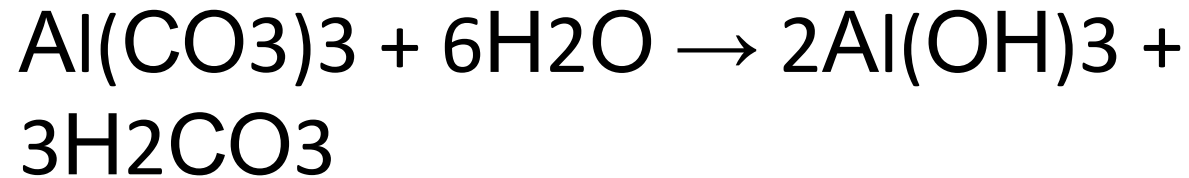
**б) соль нерастворима в воде** (например,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnSiO}_3$  и др.).

$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  нерастворимые соли гидролизу не подвергаются.

**в) соль разлагается водой** (в таблице растворимости стоит прочерк, например,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  и др.). Гидролиз таких солей идет необратимо и до конца:  $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$

Соль гидролизуется полностью и необратимо если она образована:

- легколетучей или труднорастворимой кислотой (константа диссоциации не превышает  $10^{-7}$ )
- труднорастворимым основанием (константа диссоциации не превышает  $10^{-8}$ )





# Глубина гидролиза

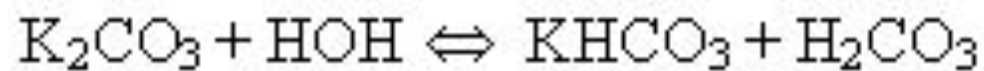
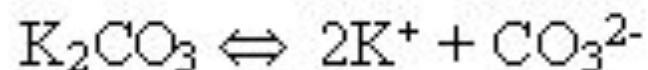
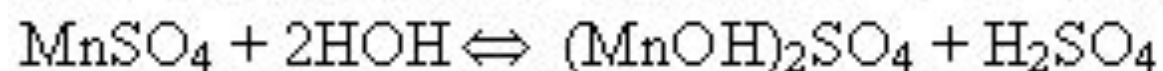
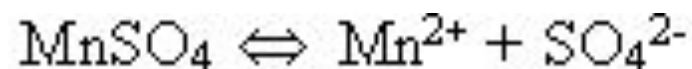
Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза. Глубина гидролиза зависит от соотношений значений константы гидролиза и константы диссоциации (чем больше разбавлен раствор, тем глубже протекает гидролиз), а также от температуры, природы ионов, образующих соль, и от растворимости соли в воде (концентрации раствора)



## Алгоритм

### написания ионного и молекулярного уравнений гидролиза соли

1. Определите, к какой группе относится каждая из предложенных солей.
2. Запишите уравнения диссоциации каждой соли.
3. Запишите уравнение диссоциации воды.
4. Запишите уравнение взаимодействия слабого иона с водой.
5. Определите характер среды.
6. По ионному уравнению составьте молекулярное уравнение.



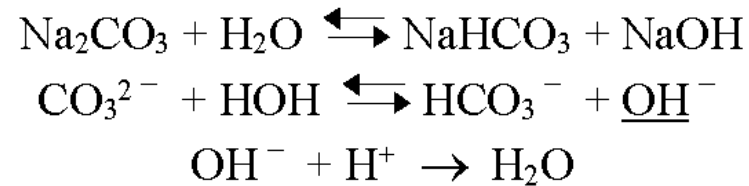
$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  среда кислая

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  среда щелочная

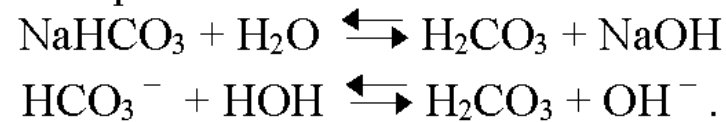
## Смещение равновесия реакции гидролиза

Если в раствор гидролизующейся соли ввести реактив, связывающий образующиеся при гидролизе ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью - до образования конечных продуктов.

Например, добавление к раствору карбоната натрия небольшого количества сильной кислоты приведет к усилению гидролиза за счет связывания образующихся в процессе гидролиза ионов  $\text{OH}^-$ :

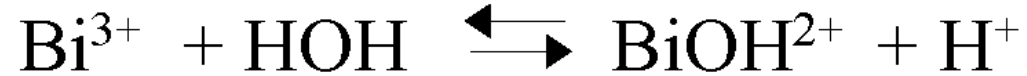


В результате становится возможной и вторая ступень гидролиза карбоната натрия:

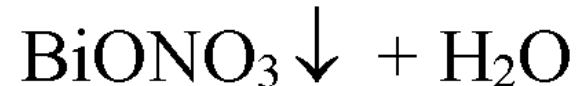
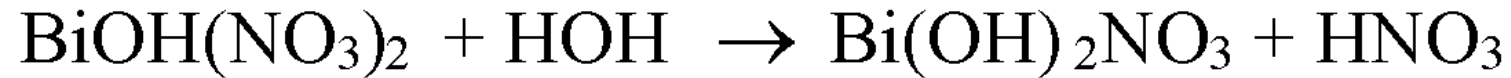


Добавляя к системе избыток одного из образующихся при реакции веществ (кислоты или щелочи), можно подавить гидролиз (сместить равновесие гидролиза в обратную сторону). Так, в случае карбоната натрия растворы щелочей ослабляют или даже полностью прекращают гидролиз соли.

Равновесие реакции гидролиза может смещаться в сторону его усиления, если продуктом одной из ступеней гидролиза будет малорастворимое соединение:



При разбавлении раствора равновесие реакции смещается вправо за счет образования осадка нитрата оксовисмута:



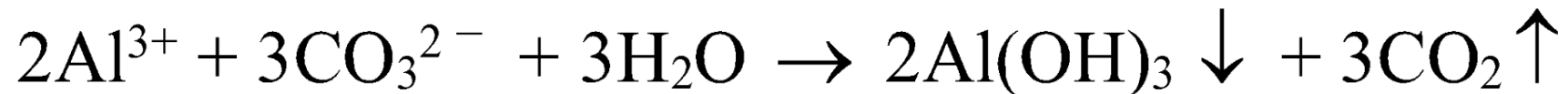
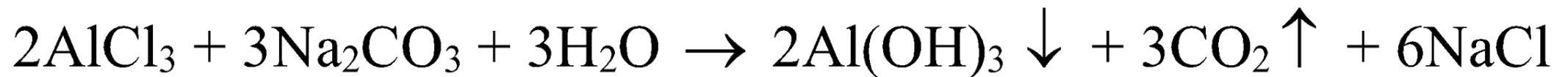
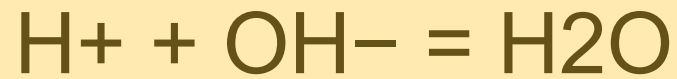
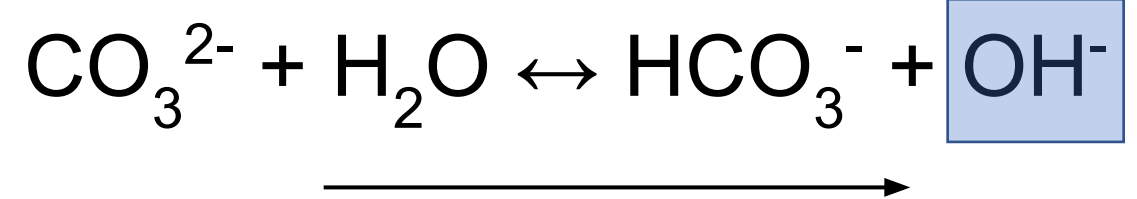
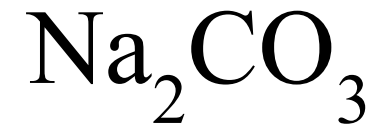
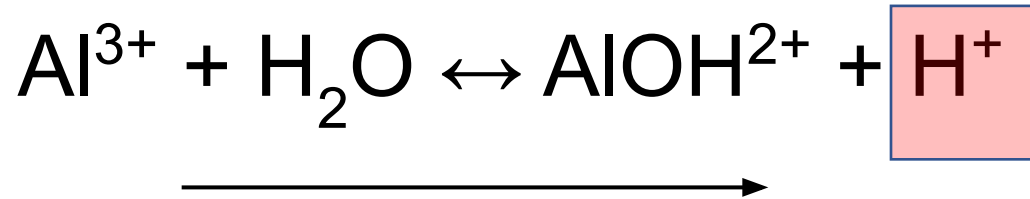
Гидролиз соли можно усилить также нагревая или разбавляя ее раствор.

Гидролиз усиливается при нагревании.

Гидролиз усиливается при разбавлении

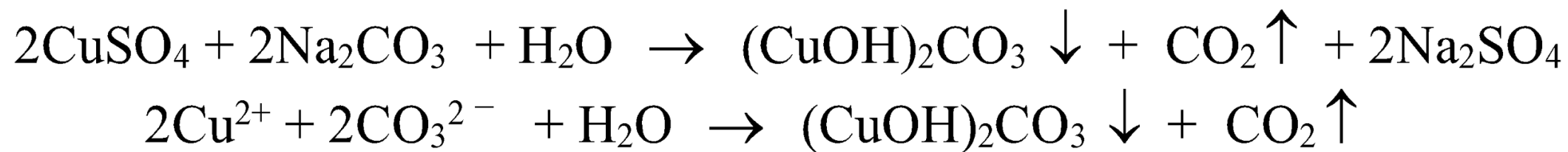
## *Взаимный гидролиз*

Ионы  $\text{H}^+$  (или  $\text{OH}^-$ ) можно связать в молекулы воды, вводя в раствор не только щелочь (или кислоту), но и другую соль, гидролиз которой приводит к накоплению в растворе ионов  $\text{OH}^-$  (или  $\text{H}^+$ ); ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  будут нейтрализовать друг друга, что вызовет взаимное усиление гидролиза обеих солей и в результате - образование конечных продуктов гидролиза (*взаимный гидролиз*).





В реакциях взаимного гидролиза в осадок выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза.



## Практическое применение

Явление гидролиза широко используется в химическом анализе для обнаружения ионов, соли которых образуют при гидролизе нерастворимые соединения, для разделения ионов и для усиления / ослабления кислотности / щелочности водных растворов.

Гидролиз широко используется в процессах получения из отходов древесины, подсолнечной лузги, соломы, шелухи хлопка, кукурузной кочерыжки и другого непищевого сырья различных продуктов (метилового/этилового спирта, белковых дрожжей, глюкозы, и др.).

Гидролиз используется также для уменьшения жесткости воды при ее очистке

На реакциях гидролиза основаны процессы производства бумаги (гидролиз древесины), мыла (омыливание жиров - щелочной гидролиз), осахаривание крахмала, и др.

Даже в организмах живых существ протекают процессы гидролиза (белков, полисахаридов и других органических веществ)