ИОННЫЕ РЕАКЦИИ. ГИДРОЛИЗ

## Ионные реакции в растворе

Реакции ионного обмена - это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

## Правила составления ионных уравнений реакций

1. Нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания и соли) не диссоциируют.
2. В реакциях используют растворы веществ, поэтому даже малорастворимые вещества находятся в растворах в виде ионов.
3. Если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионного уравнения его считают нерастворимым.
4. Сумма электрических зарядов ионов в левой и в правой части уравнения должна быть одинаковой.

## Порядок составления ионных уравнений реакции

1. Записывают молекулярное уравнение реакции

MgCl2 + 2AgNO3 → 2AgCl + Mg(NO3)2

1. Определяют растворимость каждого из веществ с помощью таблицы растворимости

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| p |  | p |  | H |  | p |
| MgCl2 | + | 2AgNO3 | → | 2AgCl | + | Mg(NO3)2 |

1. Записывают уравнения диссоциации растворимых в воде исходных веществ и продуктов реакции:

MgCl2 ↔ Mg2+ + 2Cl-

AgNO3 ↔ Ag+ + NO3-

Mg(NO3)2 ↔ Mg2+ + 2NO3-

1. Записывают полное ионное уравнение реакции

Mg2+ + 2Cl- + 2Ag+ + 2NO3- → 2AgCl↓ + Mg2+ + 2NO3-

1. Составляют сокращенное ионное уравнение, сокращая одинаковые ионы с обеих сторон:

~~Mg~~2+ + ~~2~~Cl- + ~~2~~Ag+ + ~~2NO~~3- → ~~2~~AgCl↓ + ~~Mg~~2+ + ~~2NO~~3-

Ag+ + Cl- → AgCl↓

## Условия необратимости реакций ионного обмена

1. Если образуется осадок (↓) ([смотри таблицу растворимости](#Tab_1))

Pb(NO3)2 + 2KI → **PbI2↓** + 2KNO3

Pb2+ + 2I- → **PbI2↓**

1. Если выделяется газ (↑

Na2CO3 + H2SO4 → Na2SO4 + H2O + **CO2↑**

CO32- + 2H+ → H2O + **CO2↑**

1. Если образуется малодиссоциированное вещество (H2O)

Ca(OH)2 + 2HNO3 → Ca(NO3)2 + **2H2O**

H+ + OH- →**H2O**

1. Если образуются комплексные соединения (малодиссоциированные комплексные ионы)

CuSO4 • 5H2O + 4NH3 → **[Cu(NH3)4]SO4** + 5H2O

Cu2+ + 4NH3 → **[Cu(NH3)4]2+**

В тех случаях, когда нет ионов, которые могут связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений (H2O) или комплексных ионов реакции обмена обратимы ↔.

## Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Таблица. Таблица растворимости солей, кислот и оснований в воде

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Катионанион | H+ | NH4+ | K+ | Na+ | Ag+ | Ba2+ | Ca2+ | Mg2+ | Zn2+ | Cu2+ | Hg2+ | Pb2+ | Fe2+ | Fe3+ | Al3+ |
| OH- |  | P | P | P | – | P | M | M | H | H | – | H | H | H | H |
| NO3- | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |
| Cl- | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | M | P | P | P |
| S2- | P | P | P | P | H | P | – | – | H | H | H | H | H | H | – |
| SO32- | P | P | P | P | M | M | M | P | M | – | – | H | M | – | – |
| SO42- | P | P | P | P | M | H | M | P | P | P | – | M | P | P | P |
| CO32- | P | P | P | P | H | H | H | H | H | – | H | H | H | – | – |
| SIO32- | H | – | P | P | H | H | H | H | H | – | – | H | H | – | – |
| PO43- | P | P | P | P | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| CH3COO- | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |

**P** - растворимое ( >1 г в 100 г воды);

**M** - малорастворимое (0,001 г - 1г в 100 г воды);

**H** - нерастворимое (< 0,001 г в 100 г воды);

**–** - разлагается водой или не существует.

## Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции:

H2O ↔ H+ + OH-

K = ([H+][OH-]) / [H2O] = 1,8 • 10-16 (при 22°С)

В знаменателе дроби - концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г.

[H2O] = 1000 / 18 = 55,56 молей

Тогда

K = ([H+][OH-]) / 55,56 = 1,8 • 10-16

или ([H+][OH -] = 1 • 10-14 (ионное произведение воды)

## pH раствора

Величина pH используется для характеристики кислотности раствора. Если концентрация ионов водорода равна [H+], то

 pH = -lg [H+]

В чистой воде

[H+] = [OH-] = 10-7

В кислых растворах

[H+] > [OH-] и pH < 7

например, в 10-3 М растворе HCl

pH = 3

В щелочных растворах

[H+] < [OH-] и pH > 7

например, в 10-2 М растворе NaOH

pOH = -lg2 • 10-2 = 2 - lg2 = 1,7

pH = 14 - pOH = 14 - 1,7 = 12,3

Таблица. Изменение окраски кислотно-основных индикаторов в зависимости от pH раствора

|  |  |
| --- | --- |
| Название | Окраска  индикатора  в  среде |
|  | Кислая[H+] > [OH-] рН < 7 | Нейтральная[H+] = [OH-]рН = 7 | Щелочная[OH-] > [H+]рН > 7 |
| Лакмус | красный | фиолетовый | синий |
| Фенолфталеин | бесцветный | бесцветный | малиновый |
| Метилоранж | розовый | оранжевый | желтый |

Для более точного определения значения pH растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый "Универсальный индикатор Кольтгоффа"). Полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемый раствор, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой для pH:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Реакцияраствора |  |  |  |  |  |
| сильно-кислая | слабо-кислая | ↓ | слабо-щелочная | сильно-щелочная |
| ← | нейтральная | → |
| Усиление кислотности среды |  | Усиление основности среды |

## Определение гидролиза

**Гидролиз** - это химическая реакция ионного обмена между водой и растворённым в ней веществом с образованием слабого электролита. (В общем случае обменное взаимодействие растворённого вещества с растворителем носит название - сольволиз).

В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением pH раствора.

Большинство реакций гидролиза - обратимы:

Pb(NO3)2 + H2O ↔ Pb(OH)(NO3) + HNO3

Na2HPO4 + H2O ↔ NaH2PO4 + NaOH

Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:

Al2S3 + 6H2O ↔ 2Al(OH)3↓ + 3H2S↑

Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух факторов:

* 1. свойств ионов, образующих соль;
	2. внешних факторов.

## Отсутствие гидролиза в растворах

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr, K2SO4, NaClO4, BaCl , Ca(NO3)2 и др.) гидролизу не подвергаются, т.к. ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7). Практически не гидролизуются также и труднорастворимые соли (CaCO3, Mg3(PO4)2 и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

## Гидролиз по катиону

Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:

NH4Cl + H2O ↔ NH4OH + HCl

В ионной форме:

NH4+ + H2O ↔ NH4OH + H+

Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

1 ступень:

Al(NO3)3 + H2O ↔ Al(OH)(NO3)2 + HNO3

Al3+ + H2O ↔ [Al(OH)]2+ + H+

2 ступень:

Al(OH)(NO3)2 + H2O ↔ Al(OH)2(NO3) + HNO3

[Al(OH)]2+ + H2O ↔ [Al(OH)2]+ + H+

3 ступень:

Al(OH)2(NO3) + H2O ↔ Al(OH)3 + HNO3

[Al(OH)2]+ + H2O ↔ Al(OH)3 + H+

Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо - по второй ступени и совсем слабо - по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода, процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры. (В этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени.)

При гидролизе по катиону реакция раствора кислая pH < 7.

## Гидролиз по аниону

Соли, образованные сильным основанием и слабой (ассоциированной) кислотой гидролизуются по аниону:

CH3COOK + H2O ↔ CH3COOH + KOH

В ионной форме:

CH3COO- + H2O ↔ CH3COOH +OH-

Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 ступень:

K2CO3 + H2O ↔ KHCO3 + KOH

CO2-3 + H2O ↔ HCO3- + OH-

2 ступень:

KHCO3 + H2O ↔ H2CO3+ KOH

 HCO3- + H2O ↔ H2CO3 + OH-

Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая - слабо, о чём свидетельствует pH раствора карбоната и гидрокарбоната калия. (Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли). Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH-, водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию (pH > 7).

## Гидролиз по катиону и аниону

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону:

CH3COONH4 + H2O ↔ CH3COOH + NH4OH

или в ионной форме:

CH3COO- + NH4+ + H2O ↔ CH3COOH + NH4OH

Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота.

Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т.е. от их констант диссоциации (KD).

Если KD(основания)> KD(кислоты), то pH > 7;

если KD(основания) < KD(кислоты), то pH < 7.

В случае гидролиза CH3COONH4:

KD(NH4OH) = 6,3 • 10-5; KD(CH3COOH)=1,8 • 10-5

поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной (pH = 7–8).

Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо:

Al2S3 + 6H2O ↔ 2Al(OH)3↓ + 3H2S↑

Поэтому сульфид алюминия не может существовать в виде водных растворов, может быть получен только "сухим способом", например, из элементов при высокой температуре:

2Al + 3S –t°→ Al2S3

и должен храниться в герметических сосудах, исключающих попадание влаги.

## Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом

К числу таких реакций относятся взаимодействия солей двухвалентных катионов (кроме Ca2+, Sr2+, Ba2+) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающиеся образованием осадков менее растворимых основных карбонатов

2Cu(NO3)2 + 2Na2CO3 + H2O → Cu2(OH)2CO3↓ + 4NaNO3 + CO2↑

А также реакции взаимодействия солей Al3+, Cr3+ и Fe3+ (*\*При взаимодействии водных растворов солей трёхвалентного железа с сульфидами щелочных металлов протекает окислительно-восстановительная реакция:* 2Fe3+ + S2- → 2Fe2+ + S0) с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:

2AlCl + 3Na2CO3 + 3H2O → 2Al(OH)3↓ + 3CO2↑ + 6NaCl

Cr2(SO4)3 + 3Na2S + 6H2O → 2Cr(OH)3↓ + 3H2S↑ + 3Na2SO4

## Количественные характеристики реакции гидролиза

Степень гидролиза (αгидр.) - отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворённых молекул (выражается в процентах):

αгидр. = ([C]гидр. / [C]раств.) • 100%

Степень гидролиза зависит от химической природы образующейся при гидролизе кислоты (основания) и будет тем больше, чем слабее кислота (основание) (в определённых равных условиях).