

Лекція. 10.

Тема. РОЗЧИНИ. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.

Мета. визначати молярну c_m , моляльну c_m концентрації, молярну концентрацію еквівалентів c_n , масову частку в процентах (процентну концентрацію) $\omega(X)$, мольну частку розчиненої речовини і розчинника $x(X)$; вивчити поняття йонного добутку води, водневого показника (рН) розчину, добутку розчинності важкорозчинних сполук, прогнозувати можливість випадіння осаду, користуючись табличними значеннями добутку розчинності; навчитися писати рівняння гідролізу солей.

Вступ.

З розчинами ми зустрічаємося на кожному кроці: в повсякденному житті, в природі, на виробництві, в хімічній лабораторії. Хімічно чистих речовин практично немає. Навіть особливо чисті метали, які отримують методами вакуумної чи зонної плавки, містять певну кількість домішок 10^{-6} %(мас.) і по суті є твердими розчинами. Розчини широко розповсюджені в природі.

Вивчення фізико-хімічних властивостей розчинів, умов їх утворення збагачує та поглиблює уявлення про механізм та закономірності протікання хімічних процесів. Сучасна теорія розчинів відіграє важливу роль в розвитку неорганічної та органічної хімії, колоїдної хімії, біохімії, електрохімії, хімічної термодинаміки, хімічної кінетики, тісно пов'язана з проблемами розділення природних та промислових сумішей, отримання чистих речовин.

План.

1. Розчини як різновид дисперсних систем. Класифікація розчинів.
2. Способи вираження концентрації розчинів.
3. Властивості розчинів електролітів.
4. Особливості води як розчинника. Дисоціація води. Водневий показник.
5. Гідроліз солей. Константа та ступінь гідролізу.

Зміст лекції.

1. Розчини як різновид дисперсних систем. Класифікація розчинів.

Система речовин, в якій одна речовина у вигляді найменших частинок рівномірно розподілена в об'ємі іншої речовини, називається **дисперсною системою**. Сукупність роздрібнених частинок цієї системи називають **дисперсною фазою** (або диспергованою речовиною). Середовище, в якому рівномірно розподілена дисперсна фаза, називають дисперсійним середовищем. Наприклад, розчин цукру у воді – це дисперсна система, в якій цукор – дисперсна фаза, вода – дисперсійне середовище.

Взагалі можемо розглянути цілий ряд дисперсних систем, і в залежності від того, у якому агрегатному стані газоподібному (Г), рідкому (Р) чи твердому (Т) знаходиться дисперсійне середовище та дисперсна фаза, можемо говорити про такі системи:

Середовище	Дисперсійна речовина
Газ +	газ (повітря: азот + кисень та інші гази)
Газ +	рідина (частинки води в повітрі, туман)
Газ +	тв. речовина (дим, пил в повітрі)

Рідина	+	газ (кисень у воді)
Рідина	+	рідина (спирт у воді)
Рідина	+	тв. речовина (вода–цукор)
Тв.реч.	+	газ (розчинність водню в платині, паладії)
Тв.реч.	+	рідина (золото, срібло із ртуттю, амальгами)
Тв.реч.	+	тв. речовина (сплави металів).

У живій природі найбільш розповсюдженими є системи, в яких середовищем є рідина, а точніше вода.

У техніці для виготовлення різних конструкційних матеріалів використовують тверді розчини, сплави металів та неметалів.

Залежно від розміру частинок дисперсної фази дисперсні системи поділяють на:

- **суспензії та емульсії** – розмір частинок диспергованої речовини > 100 нм;
- **колоїдні розчини** – розмір частинок диспергованої речовини від 1 до 100 нм;
- **істинні розчини** – розмір частинок диспергованої речовини до 1 нм.

Суспензії утворюються при рівномірному розподілі частинок твердої речовини (дисперсна фаза) у рідині (дисперсійне середовище). Прикладом суспензії є каламутна вода, яка утворюється при збовтуванні глини, крейди (CaCO_3). Суспензії – нестійкі системи: з часом тверді частинки під впливом їх маси осаджуються.

Емульсії – дисперсна система, що складається з двох практично взаємно нерозчинних рідких фаз. Емульсії утворюються при рівномірному розподілі роздрібнених частинок рідкої речовини у рідині. Наприклад, молоко, в якому дисперсною фазою виступають краплини жиру. Емульсії також нестійкі системи. При відстоюванні емульсія розділяється (розшаровується) на складові частини: речовина з меншою питомою вагою спливає на поверхню (жир у молоці).

На практиці часто зустрічаються різні фарби та мастила, які виявляються емульсіями та суспензіями і використовуються для рівномірного нанесення фарби на поверхню виробу чи деталі.

Колоїдні розчини мають такий розмір та масу частинок (диспергованої фази), які дозволяють їм перебувати у середовищі у зваженому (завислому) стані. Розмір дисперсних частинок у колоїдному розчині знаходиться в межах від 1 до 100 нм. Під впливом різних факторів, які приводять до укрупнення колоїдних частинок, колоїдні системи можуть розкладатися на складові частини.

Якщо речовина диспергована до розмірів молекул або іонів (менш ніж 1 нм), утворюється гомогенна система – істинний розчин або просто розчин. У розчинах між розчиненою речовиною (дисперсна фаза) і розчинником (дисперсійне середовище) немає поверхні поділу і тому розчин є гомогенною системою. Протягом тривалого часу розчини не розділяються на складові компоненти.

Розчин – це гомогенна (однорідна) система, яка складається з двох або більше компонентів (розчинника, розчиненої речовини) і продуктів їх взаємодії.

Компонент, який у розчині міститься в більшій кількості і не змінює агрегатний стан під час утворення розчину, називається **розчинником**. Компонент, який у розчині міститься в меншій кількості, називається **розчиненою речовиною**.

Наприклад, розчин сірчаної кислоти складається з: кислоти – це розчинена речовина, води – це розчинник і гідратованих іонів H^+ , HSO_4^- і SO_4^{2-} – це продукти взаємодії.

Розчинники поділяють на

- **протонні** (якщо його молекули здатні відщеплювати іон H^+ (H_2O , HCN). В загальному випадку такі розчинники називають протогенними (тобто такі, що народжують протон). Протогенні речовини вступають у реакції з будь-якими речовинами, які приєднують протон, і називаються прототільними (люблять

протон). Протонні розчинники як правило є сильно асоційованими рідинами за рахунок водневих зв'язків між молекулами;

- **апротонні** (не утворюють іон H^+). До них належать бензол, ацетон, хлороформ, діоксан.

Найбільш поширеними є водні розчини. Усі природні води є розчинами. Розчинами є найважливіші фізіологічні рідини – кров, лімфа тощо. Засвоєння поживних речовин людиною, тваринами, рослинами пов'язане з процесами розчинення. Розчини широко використовують у гідрометалургії для одержання металів, у хімічній та харчовій промисловості, побуті, сільському господарстві тощо.

Розчини можуть бути:

- **ненасиченими**
- **насиченими** (це такі, в яких тверда фаза знаходиться в рівновазі з розчиненою речовиною)
- **пересиченими** (CH_3COONa , $N_2S_2O_3$). Вони утворюють насичені розчини, які зберігають свою надлишкову концентрацію при обережному охолодженні при відсутності осаду. Явище утворення пересичених розчинів біло відкрито ще у 18 ст Т.Ловіцем. Такі розчини є нестійкі і легко руйнуються при попаданні затравки (пороху, кристалика речовини і т.д.).

Особливості розчинності речовин:

- з підвищенням температури **розчинність газів** у воді зменшується (процес розчинення газів - екзотермічний процес), а з підвищенням тиску – збільшується. Кип'ятінням розчину здебільшого можна позбутися розчинених у воді газів (CO_2 , O_2 , N_2).
- при **розчиненні рідин** одна в одній спостерігаються три випадки:
 - а) рідини змішуються в необмежених кількостях (полярні: спирт-спирт, спирт-вода, неполярні: бензол-толуол);
 - б) повністю нерозчинні одна в одній рідині (полярна+неполярна: бензол-вода);
 - в) обмежено розчинні рідини (ефір-вода, фенол-вода).

При збільшенні температури в останньому випадку розчинність зростає. Температура при якій обмежено розчинні рідини повністю розчиняються, називається **критичною**.

- **тверді речовини** по розчинності діляться на
 - а) добре розчинні (якщо розчинність більше 10 г на 100 г розчинника) Na_2SO_4 ;
 - б) малорозчинні (якщо розчинність менше 10 г але більше 1 г на 100 г розчинника) $CaSO_4$;
 - в) практично нерозчинні (якщо в 100 г розчинника розчиняється менше 1 г речовини) $AgCl$ 0,00019 г/ 100 г води при $20^{\circ}C$.

2. Способи вираження концентрації розчинів.

Важливою характеристикою будь-якого розчину є його склад. Склад розчину виражають концентрацією розчиненої речовини або часткою розчиненої речовини. **Концентрація розчину** – це кількість розчиненої речовини, яка міститься в певній масовій кількості або певному об'ємі розчину або розчинника.

Залежно від вмісту розчиненої речовини розчини досить умовно поділяють на **концентровані** та **розбавлені**. Розчин вважається концентрованим, якщо маса розчиненої речовини в ньому складає більш ніж 40-50% від маси всього розчину. В розбавленому розчині вміст розчиненої речовини значно менший. Проте такі способи вираження концентрації є досить грубими і наближеними, тому на практиці користуються більш точними способами вираження концентрації.

На практиці для кількісної оцінки вмісту розчиненої речовини найчастіше використовують такі **способи вираження концентрації розчинів**: масова частка

розчиненої речовини (або процентна концентрація), молярна концентрація, нормальна концентрація, титр, тощо.

Масова частка розчиненої речовини (ω) – це фізична величина, що до-рівнює відношенню маси розчиненої речовини ($m_{\text{розч.реч.}}$) до маси всього розчину ($m_{\text{розчину}}$). Її визначають в частках одиниці або у відсотках.

$$\omega = m_{\text{розч.реч.}} / m_{\text{розчину}}; \quad m_{\text{розч. реч.}} = \omega \cdot m_{\text{розчину}} .$$

Наприклад: для приготування 300 г водного розчину хлориду натрію з масовою часткою NaCl 0,5 (або 0,05%) необхідно зважити на терезах $300 \cdot 0,5 = 15$ (г) NaCl і додати $300 - 15 = 285$ (мл) води.

Процентна концентрація визначається масою розчиненої речовини, що міститься у 100 грамах розчину.

Молярна концентрація розчиненої речовини – це фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. Одиниці вимірювання: моль/л, моль/м³.

$$C(x) = \frac{v(x)}{V} ,$$

де $C(x)$ – молярна концентрація речовини (x); V – об'єм розчину, $v(x)$ –кількість молів речовини (x), що міститься в розчині ($v = m/M$, де m – маса речовини, M – молярна маса речовини).

Нормальна концентрація N , н. (або молярна концентрація еквівалента) – це фізична величина, що визначається числом моль-еквівалентів розчиненої речовини, яка міститься в 1 л розчину. Одиниці вимірювання: моль-екв/л, кмоль-екв/м³.

Еквівалентом називається така реальна або умовна частка речовини, яка в реакціях може замінювати, приєднувати або вивільняти 1 моль ($6,022 \cdot 10^{23}$) атомів або іонів водню.

Розчин, в 1 л якого міститься, наприклад, 2 моль-еквівалента речовини буде 2 нормальним (позначається 2 н.); 1 н. розчин H₂SO₄ містить 1 моль-еквівалент H₂SO₄, тобто $98/2 = 49$ (г) сірчаної кислоти в 1 л розчину.

Але молярна і нормальна концентрації залежать від температури розчину, так як при зміні температури змінюється і об'єм розчину. Тому при застосуванні розчину в неізотермічних умовах краще використовувати для позначення його концентрації **моляльність** – відношення кількості речовини в молях до маси розчинника (моль/кг).

Часто в аналітичній хімії використовують такий вираз концентрації як титр. **Титр (Т)** показує кількість грамів розчиненої речовини, яка міститься в 1 мл розчину. Одиниця вимірювання: г/мл. (не плутати з густиною!). Титровані розчини (або стандартні) – це розчини з точно відомим вмістом речовини. Без таких розчинів просто неможливо уявити проведення хімічного аналізу.

3. Властивості розчинів електrolітів.

Ще в часи Менделєєва панувала думка, що процес утворення розчину – це чисто фізичний процес. При розчиненні молекули розчиненої речовини розподіляються в об'ємі молекул розчинника шляхом механічного диспергування за рахунок сил дифузії. Видатні вчені школи-фізиків – *Вант-Гофф, Рауль, Генрі, Оствальд, Арреніус*, який запропонував теорію електrolітичної дисоціації. На інші позиціях стояли представники школи хіміків на чолі яких стояв Менделєєв, роботи яких довгий час не визнавались. Менделєєв виходив з того, що процес утворення розчину неможливий без взаємодії розчинника та розчиненої речовини. В цьому напрямку працювали, крім *Менделєєва, Каблуков, Курнаков*. Менделєєв створив **гідратну (хімічну) теорію розчинів**. Каблуков багато працював в

області хімії неводних розчинів. Він вперше ввів поняття іонної гідратації (сольватації). Курнаков розробив метод дослідження складних систем – фізико-хімічний аналіз (ФХА).

По мірі накопичення експериментальних фактів, особливо в області хімії неводних розчинів, хімічна теорія розчинів Менделєєва проклала шлях до визнання. На поч. ХХ ст. фізична і хімічна теорії злились в єдину – *фізико-хімічну теорію розчинів*.

При *розчиненні твердої речовини* в рідині перш за все під дією молекул розчинника, які при даній температурі мають певну кінетичну енергію, відбувається руйнування кристалічної решітки. Її руйнування може відбуватись і за рахунок електростатичних сил, якщо розчинник полярний, а розчинена речовина – іонна. Процес механічного руйнування кристалічної решітки є *фізичним* і протікає із затратами енергії.

Надалі молекули чи іони розчиненої речовини взаємодіють з молекулами розчинника, утворюючи складні частинки, які називають сольватами. А сам процес сольватацією. При цьому утворюються хімічні зв'язки, які мають різну природу. Прикладом може служити розчинення у воді безводного купрум сульфату. Біла безводна сіль утворює розчин блакитного кольору, зміна кольору є ознакою *хімічної* реакції. При випарюванні цього розчину з нього буде випадати сполука, яка містить 5 хімічно зв'язаних молекул води на одну формульну одиницю купрум сульфату. Така сполука носить назву кристалогідрату. Процес утворення хімічних зв'язків супроводжується виділенням енергії.

Речовини, які під час розчинення у воді (або іншому полярному розчиннику) чи розплавлення розпадаються на іони і тому їх розчини або розплави проводять електричний струм, називаються *електролітами*.

Речовини, які під час розчинення чи розплавлення не розпадаються на іони і тому їх розчини (або розплави) не проводять електричний струм, називаються *неелектроліти*. До електролітів належать кислоти, солі і основи, до неелектролітів більшість органічних сполук.

Процес розпаду електролітів на іони під дією полярних молекул розчинника (або під час розплавлення) називається *електролітичною дисоціацією*.

За допомогою теорії електролітичної дисоціації дають найбільш повну характеристику властивостям різних неорганічних сполук.

Три *положення теорії електролітичної дисоціації*:

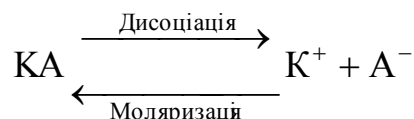
1. Електроліти при розчиненні у воді або в інших іонізуючих розчинниках дисоціюють на іони - позитивно і негативно заряджені частки.

2. Під дією електричного струму іони рухаються:

- позитивно заряджені - до катода (катіони);
- негативно заряджені - до анода (аніони) .

3. Дисоціація - процес зворотний. Це означає, що паралельно до розпаду молекул на іони (дисоціація) відбувається процес сполучення іонів у молекули (моляризація).

Наприклад, рівняння дисоціації молекули електроліту КА на катіон K^+ і аніон A^- записується так:



Електроліти дисоціюють на іони тому, що молекула розчинника дипольна. Іонізуючі розчинники - H_2O , H_2S , HF , NH_3 та ін.

При розчиненні речовин, в молекулах яких між атомами іонний зв'язок або полярний ковалентний, дипольні молекули розчинника орієнтуються навколо позитивних і негативних частин молекули. Між диполями молекули і розчинника виникають сили взаємного притягання, внаслідок цього зв'язок між атомами в молекулі слабшає і під дією хаотичного теплового руху молекул молекула електроліту дисоціює на гидратовані іони, а

іони молізуються в молекули.

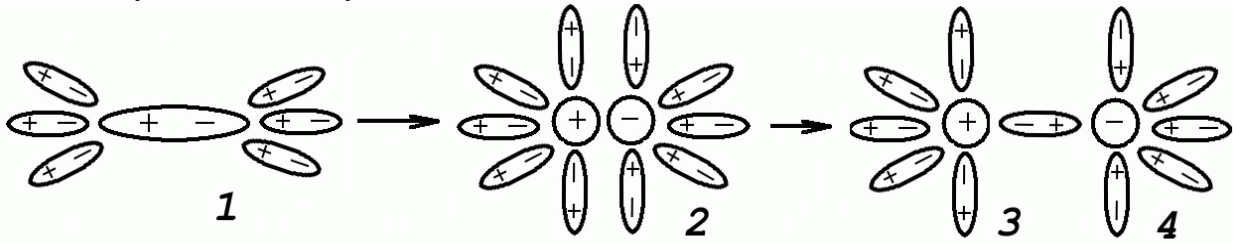


Рис.1. Схема дисоціації полярної молекули на іони:

- 1 - полярна молекула на початку гідратації;
- 2 - перехід полярної молекули в іонну під дією диполів води розчинника;
- 3 - гідратований катіон (K^+mH_2O);
- 4 - гідратований аніон (A^-nH_2O);

Даний процес називається **сольватацією** (якщо розчинник – вода, тоді **гідратація**). Гідратація іонів у загальному випадку - сольватація - основна причина дисоціації. Вона частково ускладнює їх зворотнє сполучення у молекулу.

Гідратовані іони можуть мати як сталу, так і змінну кількість молекул води. Гідрат сталого складу утворює іон водню H^+ з молекулою води H_3O^+ , його називають іоном гідроксонію. У розчинах є тільки іон H_3O^+ , який для спрощення умовно позначають символом H^+ .

Сольватація (гідратація) може бути:

- **фізична сольватація (гідратація)** (процес утворення продуктів взаємодії між молекулами розчинника та розчиненої речовини за рахунок фізичних сил, які діють на далеких відстанях). Приклад – гідратовані іони $Cs^+ \cdot 8H_2O$, $Cl^- \cdot 8H_2O$, асоціати сірки S_8 у сірковуглеці і т.д.
- **хімічна сольватація (гідратація)** (процес утворення продуктів за рахунок хімічних сил, які діють на близьких відстанях (порядку діаметра молекули) і супроводжуються деформацією електронних хмар атомів взаємодіючих частинок. Приклад – утворення гідратів $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, сольватів $SO_2 \cdot BCl_3$ (в рідкому SO_2), іонів типу H_3O^+ (в розчиннику H_2O).

Утворення розчинів – термодинамічно вигідний процес. Гранично чисті речовини в природі практично не реалізуються. Про це, зокрема, свідчать труднощі, пов'язані з очисткою речовин.

Як правило, процес розчинення супроводжується виділенням тепла ($\Delta H < 0$), і тільки близько 8% речовин розчиняються з поглинанням тепла. Їх використовують для приготування охолоджувальних сумішей (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $NaNO_3$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$).

Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Оскільки електролітична дисоціація - процес оборотний, в розчинах електролітів разом з іонами є й молекули. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є значення **ступеня дисоціації** (α) і **константи дисоціації** ($K_{дис.}$) електроліту.

Ступінь дисоціації (α) – це відношення числа молекул електроліту, що розпалися на іони (n), до загального числа молекул розчиненої речовини (N).

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \text{або в \%} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} 100\%$$

наприклад, якщо із 1000 молекул 200 розпалось на іони тоді $\alpha = 200/1000 = 0,2$ або у відсотках $0,2 \times 100 = 20\%$.

Якщо $\alpha = 0$, то дисоціації немає, а якщо $\alpha = 1$ або 100 %, то електроліт повністю розпадається на іони.

Ступінь дисоціації електроліту виражають у відсотках або в частках одиниці. Наприклад, ступінь дисоціації 0,1М розчину CH_3COOH дорівнює 1,36% або 0,0136.

За величиною ступеня дисоціації 0,01-0,1 н. розчинів усі електроліти по-діляють на сильні, середньої сили та слабкі.

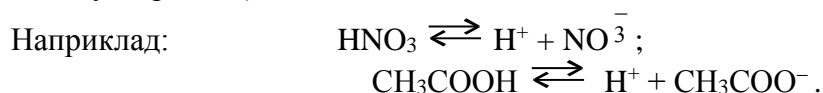
До **сильних електролітів** належать речовини, які у розчині дисоціюють практично повністю. Ступінь їх дисоціації має значення понад 30% ($\alpha > 30\%$). Це більшість солей (крім солей Pt^{+2} , Hg^{+2}), кислоти HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HMnO_4 , HBr , HI та інші, луги (гідроксиди лужних і лужноземельних металів) LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Слабкі електроліти у розчинах дисоціюють частково. Ступінь їх дисоціації має значення менш, як 3% ($\alpha < 3\%$). До них належать більшість органічних кислот, неорганічні кислоти H_2S , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , H_2CO_3 , HNO_2 , HCN та ін., нерозчинні у воді гідроксиди металів, гідроксид амонію, вода.

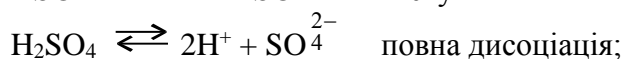
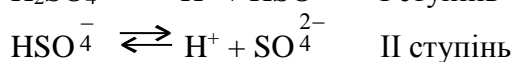
Значення ступеня дисоціації **електролітів середньої сили** більші 2-3%, але менші 30% ($3\% < \alpha < 30\%$). До них належать H_2SO_3 , H_3PO_4 , HF , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та ін., але їх здебільшого відносять до слабких електролітів.

Ступінь дисоціації електроліту визначають експериментально вимірюванням, наприклад, електричної провідності розчинів різної концентрації.

Кислоти – це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони водню (інших катіонів не утворюють).

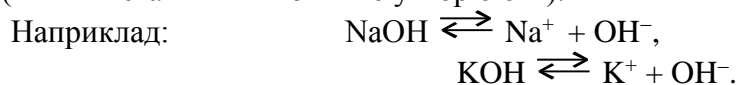


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:

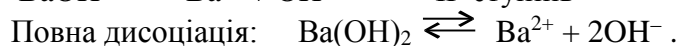


Загальні властивості кислот (кислий смак, дія на індикатори, взаємодія з основами та основними оксидами та ін.) обумовлені катіонами водню. Концентрація іонів водню є кількісною мірою кислотності середовища.

Основи – це електроліти, які під час дисоціації утворюють аніони гідроксид-іону OH^- (інших негативних іонів не утворюють).



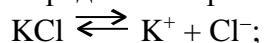
Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:

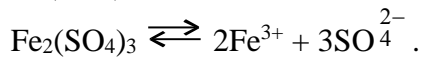
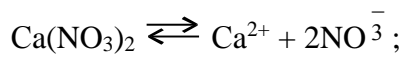
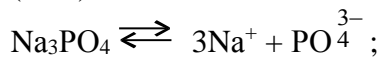
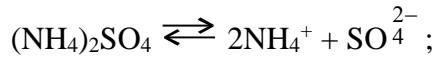


Загальні властивості основ (взаємодія з кислотами та кислотними оксидами та ін.) обумовлені гідроксид-іонами. Розчинні у воді основи (луги) характеризуються такими загальними властивостями: їх розчини милкі, однаково змінюють колір індикаторів, роз'їдають тваринні та рослинні тканини. Концентрація гідроксид-іонів є кількісною мірою лужності середовища.

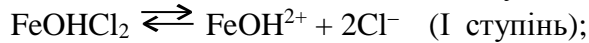
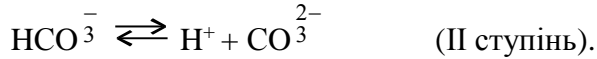
Солі – це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони металів (або катіон амонію NH_4^+) та аніони кислотних залишків.

Середні солі практично повністю дисоціюють на іони за одним ступенем:





Кислі та основні солі дисоціюють *ступінчато*:



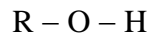
Саме тому в розчинах кислих солей, крім катіонів металів, можуть міститися іони водню H^+ , а в розчинах основних солей, крім аніонів кислотних залишків – гідроксид-іони OH^- .

Кислі та основні солі є сильними електролітами лише за першим ступенем дисоціації.

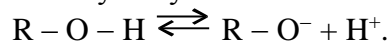
Крім кислот і основ, існують інші електроліти, здатні дисоціювати з утворенням катіонів водню і гідроксид іонів. Ці електроліти називаються *амфотерними електролітами*, або амфолітами.

До них належать амфотерні гідроксиди: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, інші. Це слабкі електроліти, які в залежності від умов виявляють властивості як слабких кислот, так і слабких основ. Тобто під час їх дисоціації утворюються як іони водню, так і гідроксид-іони.

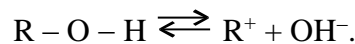
В загальному випадку кислоти і основи можна подати як такі, що відповідають формулі:



Якщо сила зв'язку між $\text{R} - \text{O}$ міцніша ніж, між $\text{O} - \text{H}$, то відщеплюватись буде іон водню і дисоціація пройде по кислотному типу

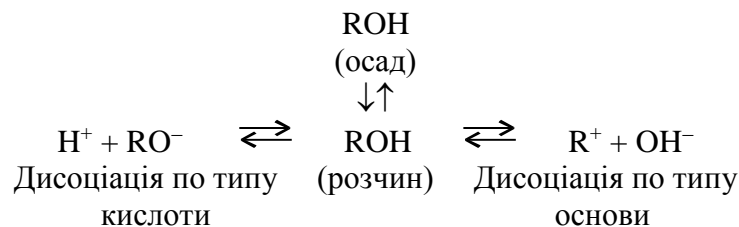


Якщо зв'язок між воднем та киснем у $\text{O} - \text{H}$ міцніший, ніж між $\text{R}-\text{O}$, то дисоціація йде по основному типу:



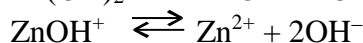
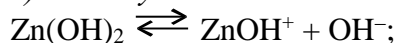
У амфотерних гідроксидах зв'язки у молекулі рівноцінні і їх розчини одночасно містять і іони водню і іони гідроксиду, тобто дисоціація йде і по кислотному і по основному типу. Саме тому вони реагують і з кислотами і з основами.

У загальному вигляді дисоціацію молекули амфотерного електроліту можна подати такою схемою:

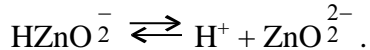
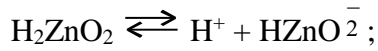


Наприклад, процес дисоціації амфотерного гідроксиду цинку (тієї кількості його, що розчинилася) можна подати такими рівняннями дисоціації:

a) по типу основ:



б) по типу кислот:



На ступінь дисоціації впливають такі фактори:

а) природа розчинника. Чим більша полярний розчинник (більший дипольний момент), тим вища ступінь електролітичної дисоціації.

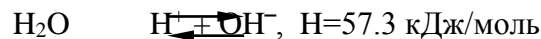
Це зв'язано з величиною діелектричної проникності ϵ . У води $\epsilon = 80.4$, а у бензолу $\epsilon = 2.3$. Із закону Кулона сила f електричного притягання двох заряджених частинок

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

де $e_{1,2}$ - величина зарядів частинок; r - відстань між ними. Сила притягання різнойменних частинок у воді у 80,4 разу слабша, ніж у вакуумі. Тому хлороводень добре дисоціює у воді і практично не дисоціює в бензолі;

б) природа електроліту (Чим більш полярним є зв'язок між атомами в молекулі, тим сильніше полярний розчинник буде перешкоджати електростатичній взаємодії іонів протилежного знаку в розчині, тим більша ступінь дисоціації).

в) температура. У сильних електролітів з підвищенням температури ступінь дисоціації зменшується, у слабких проходить через максимум у межах 60 °С. Процес дисоціації води ендотермічний



З підвищенням температури (згідно з принципом Ле-Шательє) ступінь дисоціації води сильно зростає, але вже після 20°С він зменшується;

г) концентрація розчину. Із збільшенням концентрації ступінь дисоціації зменшується (принцип Ле-Шательє), оскільки іони частіше стикаються один з одним з утворенням молекул чи іонних пар.

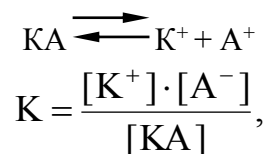
д) наявність однойменних іонів. Додавання однойменних іонів зменшує ступінь дисоціації. І навпаки, зменшення концентрації одного із іонів зміщує рівновагу вправо.

Наприклад, у системі $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ рівновагу можна зміщувати вправо або вліво. При розбавленні розчину оцтової кислоти водою рівновага зміститься вправо - при цьому зростає ступінь дисоціації кислоти.

При упарюванні розчину рівновага буде зміщуватись вліво і ступінь дисоціації відповідно зменшуватиметься.

Зміщення рівноваги можна досягти також, змінюючи рівноважні концентрації іонів, які знаходяться у розчині.

Більш загальною характеристикою електролітів буде **константа дисоціації K_d** , вона справедлива для слабких та електролітів середньої сили, яка являється константою рівноваги для реакції



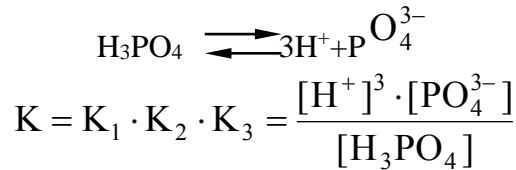
де $[\text{K}^+]$ - концентрація катіонів;

$[\text{A}^-]$ - концентрація аніонів;

$[\text{KA}]$ - концентрація недисоційованих молекул KA.

Константа рівноваги не залежить від концентрації, а залежить тільки від температури, природи розчинника і розчиненої речовини. Значення K_d знаходимо в довідниках.

Розглянемо дисоціацію багатоосновної кислоти H_3PO_4 (ортофосфорна кислота) при 25°C :



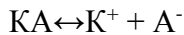
завжди $K_1 > K_2 > K_3$

Аналогічні співвідношення характеризують і ступінчасту дисоціацію основ багатовалентних металів. Наприклад, двум ступеням дисоціації гідроксиду заліза (II)

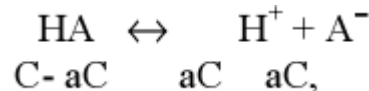
Для сильних електролітів у розведених розчинах недисоційованих молекул немає, тому поняття константи дисоціації для них немає змісту. Часто при розгляді дисоціації кислот та основ використовують не константи дисоціації, а їх від'ємні логарифми (по аналогії з pH): pK.

Ступінь, константа дисоціації та концентрація розчину пов'язані між собою *законом розведення Оствальда*.

Нехай дисоціює слабкий електроліт:



Нехай його концентрація дорівнює C_M моль на літр, а ступінь дисоціації – α . Тоді концентрація йонів K^+ і A^- :



Недисоційованими залишилось $C_M(1-\alpha)$ молекул. Тоді константа дисоціації:

$$K_D = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} = \frac{C_M \alpha C_M \alpha}{C_M(1-\alpha)}; \quad K_D = \frac{\alpha^2 C_M}{1-\alpha} \quad \text{- закон розведення Оствальда}$$

Для слабких електролітів α значно менше одиниці, тоді

$$K_D = \alpha^2 C_M \quad \text{або} \quad \alpha^2 = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}$$

Реакції в розчинах електролітів

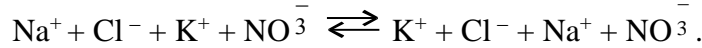
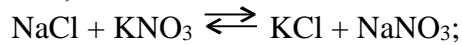
Реакції в водних розчинах електролітів відбуваються між іонами, які з них утворюються при дисоціації. Такі реакції називаються **іонними реакціями**, а рівняння цих реакцій – **іонними рівняннями**.

Реакції в розчинах електролітів відбуваються до кінця (тобто є практично необоротними), якщо в результаті реакції утворюються:

- малодисоційована сполука;
- малорозчинна речовина (осад);

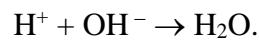
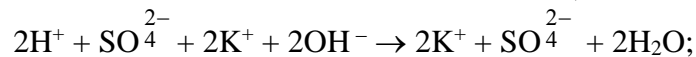
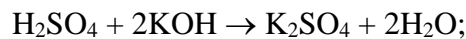
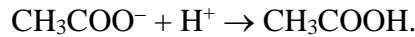
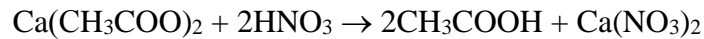
- газоподібна речовина.

Якщо в продуктах реакції не утворюється хоча б одна з сполук: малодисоційована, малорозчинна або газоподібна, реакції оборотні і не відбуваються до кінця. У такому випадку в розчині існує суміш іонів, які між собою не взаємодіють. Наприклад:

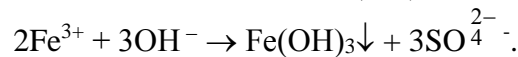
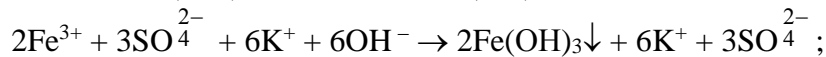
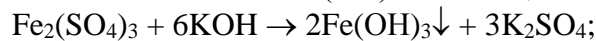
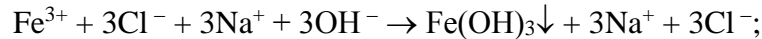
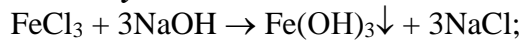


Такі рівняння носять формальний характер і реакції не мають практичного змісту.

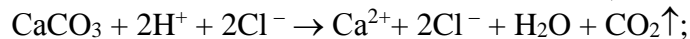
1. Утворення малодисоційованої сполуки



2. Утворення малорозчинної сполуки

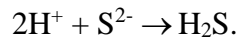
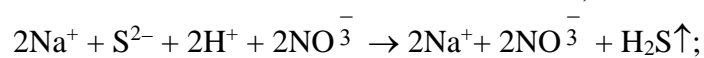
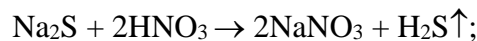


3. Утворення газоподібної сполуки



Карбонат кальцію нерозчинний у воді. Оксид вуглецю (IV) – малодисоційована сполука. Він виділяється у вигляді газу. Їх в іонному рівнянні реакції записують у молекулярній формі. Хлороводнева кислота та хлорид кальцію – сильні електроліти. Вони існують в розчині у вигляді іонів.

Рівняння реакції, що відбувається при взаємодії сульфиду натрію з азотною кислотою, має вигляд:



4. Особливості води як розчинника. Дисоціація води. Водневий показник.

Найважливішим розчинником є вода. Близько 60 % всього живого і неживого на нашій планеті складається з води.

Вода в природі зустрічається у дуже великій кількості у трьох агрегатних станах:

- у вигляді пари – у атмосфері;
- рідкому стані – води річок, озер, морів та океанів;
- твердому стані – лід та сніг на вершинах високих гір та полярних ши-ротах, полюсах;
- ґрунтові води – у ґрунтах на різній глибині;
- кристалізаційна вода – у складі кристалів та мінералів;

- у рослинних та тваринних організмах.

Найчистішою природною водою є дощова вода. У незначній мірі вона містить у собі розчинені гази та речовини, які утворюються в атмосфері при дії грозових розрядів – O_2 , N_2 , CO_2 і навіть оксиди азоту, які утворюються при взаємодії азоту з киснем при грозових розрядах. Над промисловими районами дощова вода може містити і оксиди сірки, які утворюються при спа-люванні вугілля на теплових електростанціях, котельнях, промисловий пил, що виділяється при роботі металургійних комплексів та хімічних підприємств.

Чиста вода при звичайних умовах – це безкольорова прозора рідина без запаху та смаку. У товстих шарах має блакитний колір. При температурі $+4^\circ C$ вода має густину 1 г/см^3 , тобто 1 мл води важить 1 грам. При вищих та нижчих температурах густина води менше цієї величини.

Температура замерзання води $0^\circ C$ і температура кипіння $100^\circ C$ стали відправними точками температурної шкали за Цельсієм.

Вода – прекрасний розчинник для сполук, утворених іонним та полярним ковалентним зв'язком. У той же час у воді погано розчиняються жири, органічні розчинники.

Аномальні властивості води.

Людина і тварини можуть в своєму організмі синтезувати первинну («ювенільну») воду, утворювати її при згорянні харчових продуктів і самих тканин. У верблюда, наприклад, жир, який містить в горбі, може шляхом окиснення дати 40 л води.

Вода має цілий ряд властивостей, які відхиляються від закономірностей, що витікають із розташування кисню у періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Вода – єдина рідина, тверда фаза якої має меншу густину, ніж її рідка фаза: лід плаває на поверхні води, у той же час для усіх інших речовин густина твердої фази більша за густину рідкої.

Зміна густини води при зміні температури показує, що при температурі $+4^\circ C$ вона найвища – 1 г/см^3 . Вище та нижче цієї температури вона менша одиниці (див. рис. 15), що є аномальним явищем.

Лід плаває на поверхні води. Це пояснюється тим, що при температурі $+4^\circ C$, вода знаходиться у вигляді подвійних молекул $(H_2O)_2$, з'єднаних по-двійними водневими зв'язками і відсутність пустот між ними дає найбільшу густину. При вищих та нижчих температурах існують інші структури, не такі щільні, і густина води зменшується.

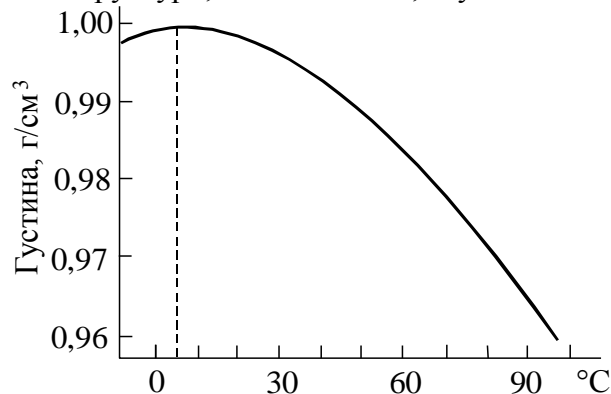
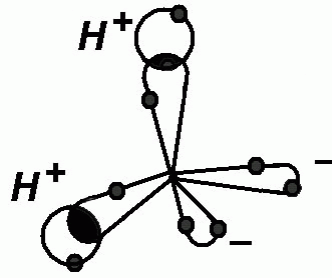


Рис. 15. Зміна густини води із температурою

Невелика густина льоду обумовлена наявністю пустот у його кристалічній структурі. Кожний атом кисню зв'язаний валентними зв'язками із двома атомами водню в молекулі на відстані ($d_{H_2O} = 1,00 \text{ \AA}$).



У свою чергу атоми кисню зв'язані з двома атомами водню “чужих” молекул на відстані $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,76 \text{ \AA}$. Фактично кожна молекула води має чотири водневих зв'язки (рис. 16), які забезпечують стійкість структури льоду. Схема розташування кисневих атомів та модель структури льоду з характерними пустотами показані на рис 16 та 17.

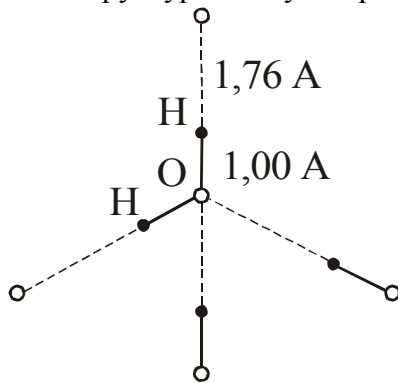


Рис. 16. Схема розподілу зв'язків у кристалі льоду

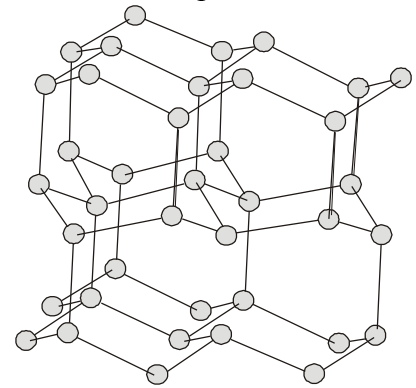


Рис. 17. Структурна схема льоду

На рисунку 18 показана схема кристалів льоду з утворенням водневих зв'язків. Відкритість структури є причиною малої густини льоду (великі шари – атоми кисню, малі – атоми водню).

Як наслідок такої структури густина льоду складає $0,92 \text{ г/см}^3$, що викликано утворенням пустот між молекулами. При цьому, при замерзанні вода збільшує свій об'єм на 10%.

Ця особливість повинна бути врахована при використанні води як охолоджуючої рідини для двигунів внутрішнього згорання.

Із всіх рідких речовин, що існують у природі, вода має найбільшу питому теплоємність – кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 г-молю речовини на 1°C .

Враховуючи велику кількість водневої поверхні (2/3 поверхні Земної кулі складає вода) та її велику масу, водневі маси Землі поступово охолоджуються при віддаленні Землі від Сонця восени та взимку і температура на

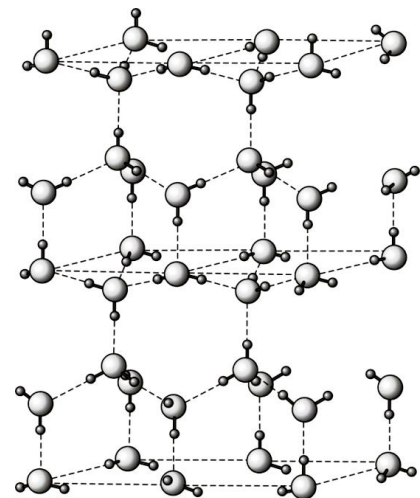


Рис. 18. Схема кристала льоду

планеті поступово знижується і дає змогу рослинним та тваринним організмам пристосуватись до зміни температури (дерева скидають листя, тварини міняють

шерстяний покрив та інше). Навесні проходить зворотний процес поступового підвищення загальної температури на Землі.

Тобто вода на Землі є своєрідним терморегулятором.

Якщо подивитись на водневі сполуки елементів, що оточують кисень у періодичній системі, то тут також є відхилення від закономірностей зміни властивостей у групах і періодах.

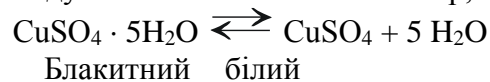
NH_3	H_2O	HF
Газ	<i>Рідина</i>	газ
PH_3	H_2S	HCl
Газ	Газ	газ

Тобто тільки вода при звичайних умовах є рідкою речовиною, що пояснюється утворенням сильних водневих зв'язків між молекулами води, інші ж речовини при звичайних умовах газоподібні.

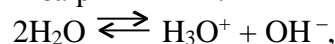
Тут є ще одна особливість: із всіх наведених водневих сполук тільки вода є життєвонеобхідною речовиною для рослинного, тваринного світу та людини. Інші водневі сполуки елементів такої властивості не мають, а деякі з них – отруйні (у середовищі сірководню всі живі організми гинуть).

При утворенні кристалів солей у твердому стані молекули води входять до складу кристалу і це відбивається на властивостях кристалогідратів та їх кількісному складі. Так, на кожен молекулу сульфату міді при кристалізації приєднуються по п'ять молекул води і у твердому стані він має склад $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

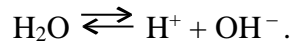
Сода у своєму складі містить десять молекул води – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кристали сульфату натрію теж містять 10 молекул води і відповідають складу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Наявність кристалізаційної води у складі солей у кристалічному стані повинна враховуватись при приготуванні з них розчинів солей відповідної концентрації. Гідратовані іони відрізняються від негідратованих і за деякими зовнішніми ознаками: так, гідратований іон міді має блакитний колір, іон нікелю – зелений. Якщо ж кристалогідрат сульфату міді нагрівати, тоді внаслідок випаровування із нього води кристали безводного сульфату міді будуть мати білий колір. Це зворотний процес, і при охолодженні на повітрі кристали знову приєднують воду і з'явиться блакитний колір, який був до нагрівання.



Хімічно чиста вода, наприклад дистильована, є дуже слабким електролітом. Вона незначною мірою дисоціює на іони за рівнянням:



або у спрощеному вигляді:



Для стану рівноваги можна записати вираз константи дисоціації води:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

або

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]$$

Оскільки значення K і α для води дуже малі при 298 К ($K = 1,86 \cdot 10^{-16}$, $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$), то концентрацію води $[\text{H}_2\text{O}]$ за цих умов можна вважати величиною сталою, яку розраховують так:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m_{1\text{лH}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль / л}$$

Отже добуток $K[\text{H}_2\text{O}]$ є також величиною сталою за цих умов і називається **йонним**

добутком води K_{H_2O} , а за умови 298 К – ця величина чисельно дорівнює

$$K_{H_2O} = K[H_2O] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Оскільки йонний добуток води – величина стала, то знаючи концентрацію одного іону можна знайти концентрацію іншого:

$$[H^+] = 10^{-14}/[OH^-], \quad [OH^-] = 10^{-14}/[H^+].$$

Експериментально встановлено, що концентрація іонів водню та гідроксилу у воді складає 10^{-7} моль/л. Це незначна величина і дистильована вода не проводить електричний струм. Практично лише 2 молекули води із 1100 млн розпадаються на іони.

У залежності від концентрації іонів H^+ або OH^- реакцію середовища розчинів (тобто їх кислотність або лужність) виражають так:

- якщо у розчині $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л – середовище нейтральне;
- якщо у розчині $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л – середовище кисле;
- якщо у розчині $[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л – середовище лужне.

На практиці записувати концентрації іонів H^+ або OH^- через негативний ступінь не зовсім зручно. Тому середовище розчинів характеризують величиною водневого показника рН.

Водневий показник рН – це негативний десятковий логарифм концентрації іонів водню в розчині.

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

Оскільки концентрація іонів водню може змінюватись у межах йонного добутку, то рН змінюється в інтервалі від нуля до чотирнадцяти.

За допомогою рН середовище розчинів характеризується так:

- нейтральне – рН = 7 (рН = $-\lg 10^{-7} = 7$);
- кисле – рН < 7;
- лужне – рН > 7.

Наочно взаємозв'язок між концентрацією іонів водню, величиною рН і реакцією середовища розчину можна подати схемою:



Із схем видно, що, чим менше значення рН розчину, тим більша концентрація іонів H^+ , тобто вища кислотність середовища, і навпаки, чим біль-ше значення рН, тим менша концентрація іонів H^+ , тобто вища основність середовища.

Наприклад, значення рН дощової води складає 6 (слабкокисла реакція); водопровідної води – рН = 7,5 (слабколужна реакція), сльоз – 7,0 (нейтральна реакція), шлункового соку – 1,7 (сильнокисла реакція).

рН крові 7,34 (артеріальної) та 7,4 (венозної). Підвищення рН крові хоча б на 0,1 призводить до важких захворювань, а відхилення на $\pm 0,4$ одиниці рН спричиняє смерть.

Виняткова роль рН в різноманітних процесах – і в природі, і в техніці. Рослини можуть

• **за аніоном** – він характерний для солей, утворених катіоном сильної основи і аніоном слабкої кислоти.

Наприклад : Na_2CO_3 , K_2SO_3 , Na_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та інші.

• **за катіоном і аніоном** – він характерний для солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти.

Наприклад: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4NO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та інші.

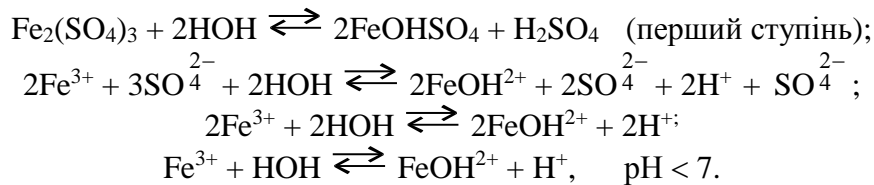
Гідроліз солі за катіоном відбувається внаслідок зв'язування катіоном солі гідроксид-іонів води в малодисоційований електrolіт.

Сильна кислота, яка при цьому утворюється, не зв'язує іони H^+ . Вона знаходиться в розчині у вигляді іонів. Тому розчини солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти, мають кислу реакцію середовища ($\text{pH} < 7$).

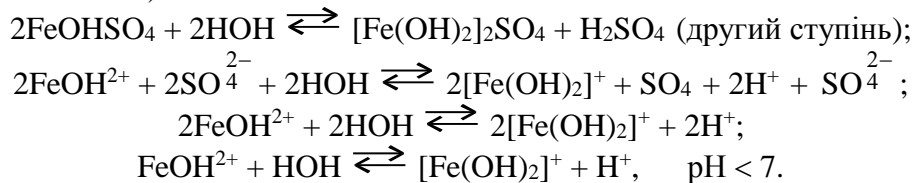
Продуктами гідролізу таких солей залежно від заряду катіона є:

- слабка основа (якщо сіль утворена однозарядним катіоном);
- основна сіль (якщо сіль утворена багатозарядним катіоном).

Наприклад:



Накопичення у розчині великої кількості іонів H^+ зміщує рівновагу дисоціації води. Тому гідроліз $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ майже припиняється на першому ступені. При підвищенні температури і значному надлишку води може лише частково здійснюватись **другий ступінь** гідролізу (гідроліз основної солі):



Третій ступінь гідролізу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ практично не відбувається. Через накопичення іонів H^+ процес зміщується в бік вихідних сполук.

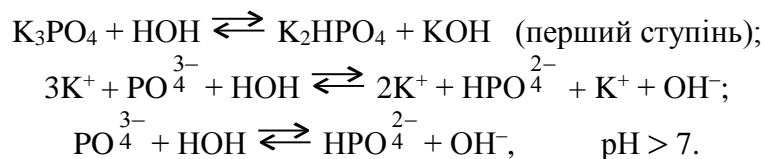
Гідроліз солі за аніоном відбувається внаслідок зв'язування аніоном солі іонів H^+ води в малодисоційований електrolіт.

Сильна основа, яка при цьому утворюється, не зв'язує гідроксид-іони OH^- . Тому розчини солей, утворених катіоном сильної основи і аніоном слабкої кислоти, мають лужну реакцію середовища ($\text{pH} > 7$).

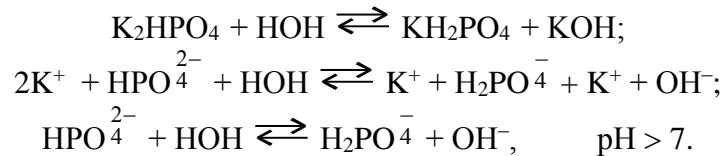
Продуктами гідролізу таких солей залежно від заряду аніона є:

- слабка кислота (якщо сіль утворена однозарядним аніоном);
- кисла сіль (якщо сіль утворена багатозарядним аніоном).

Наприклад:



Гідроксид-іони OH^- , що накопичуються у розчині, пригнічують дисоціацію води, перешкоджаючи здійсненню другого ступеня гідролізу. Проте, при підвищенні температури і додаванні води гідроліз частково відбувається за другим ступенем:

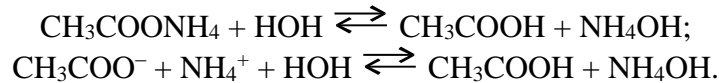


Третій ступінь гідролізу з утворенням монофосфорної кислоти H_3PO_4 практично не відбувається.

Гідроліз солі за катіоном і аніоном відбувається внаслідок зв'язування катіоном і аніоном солі кожного з іонів води (H^+ і OH^-) в малодисоційовані електроліти.

Гідроліз солей, утворених катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти, наприклад $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та ін., відбувається досить повно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються два слабких електроліти.

Наприклад:



(Скорочене іонне рівняння в цьому випадку не записують).

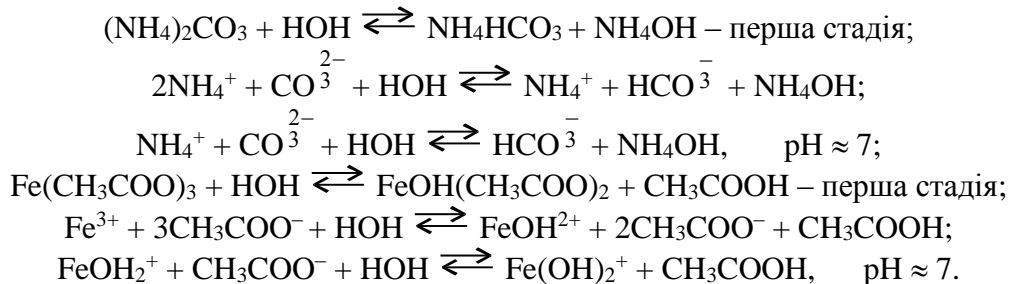
Оскільки значення констант дисоціації слабких електролітів, що утворюються внаслідок реакції, практично однакові ($K_{\text{дис. CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{дис. NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$) розчин $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ має $\text{pH} \approx 7$.

Гідроліз солей, утворених багатозарядними катіоном або аніоном, відбувається **ступінчасто** (переважно за першим ступенем).

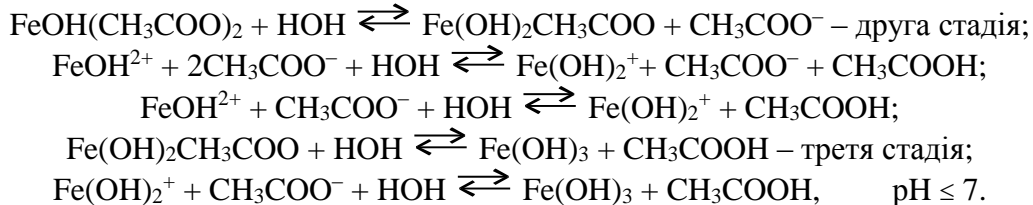
Продуктами гідролізу таких солей залежно від зарядів катіона і аніона є:

- основна сіль (якщо сіль утворена багатозарядним катіоном);
- кисла сіль (якщо сіль утворена багатозарядним аніоном).

Наприклад:



При кімнатній температурі друга стадія гідролізу практично не відбувається. Однак при нагріванні і додаванні води може відбуватися друга і, навіть, частково третя стадії гідролізу:



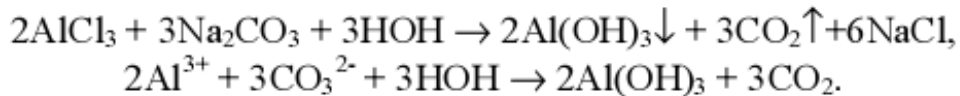
Розчин набуває слабкокислого середовища тому, що $K_{\text{дис. CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ більша за $K_{\text{дис. Fe}(\text{OH})_3} = 1,35 \cdot 10^{-12}$.

Багато солей цього типу гідролізують необоротно. Прикладом солей, які зазнають **повного гідролізу**, є солі слабких основ і дуже слабких, нестійких або летких кислот: Cr_2S_3 , Al_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, CuSiO_3 , Ag_2SiO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$, SnCO_3 , інші. Їх гідроліз супроводжується повним розкладанням солі з виділенням вільних кислот і гідроксидів.

Рівняння реакцій повного гідролізу солей записують лише у молекулярному вигляді:

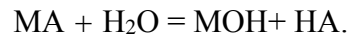


Через повний гідроліз ці солі не можуть бути одержані з водних розчинів.



Для більшості солей гідроліз - процес оборотний. Тому гідролітична рівновага кількісно характеризується ступенем гідролізу і константою гідролізу.

Ступінь гідролізу солі – це відношення числа гідролізованих молекул до загальної кількості молекул розчиненої речовини. Константу гідролізу солі виведемо таким чином. Запишемо рівняння гідролізу:



Цій рівновазі відповідає константа рівноваги

$$K_p = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрація води в розбавленому розчині практично величина стала. Запишемо добуток $K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_\Gamma$; одержимо

$$K_\Gamma = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}]}.$$

Величину K_Γ називають константою гідролізу. Її значення показує здатність солі до гідролізу: чим більше K_Γ , тим більше буде гідроліз солі.

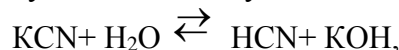
Значення константи гідролізу можна розрахувати за рівнянням:

$$K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} \quad (\text{сіль слабкої кислоти і сильної основи})$$

$$K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}} \quad (\text{сіль слабкої кислоти і сильної основи})$$

$$K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} \quad (\text{сіль слабкої основи і слабкої кислоти})$$

Ступінь гідролізу визначається природою солі, її концентрацією і температурою. Природа солі виявляється у величині константи гідролізу. Залежність від концентрації виражається в тому, що з розбавленням розчину ступінь гідролізу збільшується. Справді, нехай ми маємо, наприклад, розчин ціаніду калію. У ньому встановлюється рівновага



якій відповідає константа

$$K_\Gamma = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{KOH}]}{[\text{KCN}]}.$$

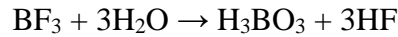
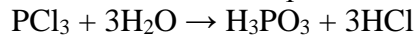
Розбавимо розчин у 10 разів. У перший момент концентрації всіх речовин - KCN, HCN та KOH - зменшуються в 10 разів. Внаслідок цього чисельник правої частини рівняння константи гідролізу зменшиться в 100 разів, а знаменник тільки в 10 разів. Але константа гідролізу, як всяка константа рівноваги, не залежить від концентрацій речовин. Тому рівновага в розчині порушиться. Щоб вона знову встановилася, чисельник дробу має зрости, а знаменник - зменшитися, тобто деяка кількість солі має додатково гідролізуватися. У результаті цього концентрації HCN і KOH зростуть, а концентрація KCN - зменшиться. Отже, ступінь гідролізу солі збільшиться.

Вплив температури на ступінь гідролізу впливає з принципу Ле- Шательє. Всі реакції

нейтралізації відбуваються з виділенням теплоти, а гідроліз - з поглинанням теплоти. Оскільки вихід ендотермічних реакцій з підвищенням температури збільшується, то і ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури.

Із сказаного ясно, що для ослаблення гідролізу розчини слід зберігати концентрованими і при низьких температурах. Крім того, пригніченню гідролізу сприяє підкислення у випадку солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою, або підлугування для солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою.

Гідролізу підлягають не тільки солі, але і солеподібні бінарні сполуки, наприклад галогенангідриди, реакції взаємодії з водою яких протікають практично незворотно:



Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Пономарьова В.В. Основні класи неорганічних сполук: Навч. пос. Для студентів нехім. спец. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2003. – 39 с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
4. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
5. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
6. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
7. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
9. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.

10. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
11. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
12. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедєв.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
13. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
14. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Скільки грамів хлориду кальцію необхідно розчинити в 250 мл води для отримання 2%-ного розчину?
2. Скільки води необхідно додати до 150 г 27%-ного розчину гідроксиду натрію, щоб отримати 8%-ний?
3. Розрахувати об'єм сірчаної кислоти і води, які необхідні для приготування:
 - 2,5 л розчину сірчаної кислоти з густиною $1,158 \text{ г/см}^3$ із 84%-ного розчину сірчаної кислоти;
 - 3,0 л 28 %-ного розчину кислоти із розчину H_2SO_4 з густиною $1,687 \text{ г/см}^3$;
 - 1,7 л розчину сірчаної кислоти з густиною $1,238 \text{ г/см}^3$ із розчину H_2SO_4 з густиною $1,830 \text{ г/см}^3$;
 - 6 л 16 %-ного розчину сірчаної кислоти із 70 %-ного розчину H_2SO_4 .
4. Що таке осмотичний тиск розчину? Яким буде осмотичний тиск розчину при 0°C , якщо в 1 л його міститься 1 моль неелектроліту.
5. Розрахуйте осмотичний тиск розчину, в літрі якого міститься 34,2 г цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при температурі 0° та 27°C .
6. Який розчин буде мати більший осмотичний тиск: який містить у 1 л 18 г глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ чи 18 г формаліну CH_2O ? Дайте пояснення та зробіть розрахунки.
7. Що таке ізотонічні розчини? Чи будуть розчини ізотонічні, якщо в 1 л одного міститься 9 г глюкози, а в 1 л іншого – 17,1 г цукру?
8. Чому розчини киплять при більш високій температурі, ніж чисті розчинники? На скільки градусів підвищиться температура кипіння води, якщо у 200 г води розчинити 43,2 г цукру? Ебуліоскопічна стала води дорівнює $0,52^\circ\text{C}$.
9. Чому розчини замерзають при більш низькій температурі, ніж чисті розчинники? При якій температурі буде замерзати 40% розчин етилового спирту? Кріоскопічна стала води $1,86^\circ\text{C}$.
10. Дати обґрунтовану відповідь, що означає така форма запису концентрації розчинів: 2 н. HNO_3 , 6 н. NaOH , 3% H_2O_2 , 10% NH_4OH , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{розб.}}$, насичений розчин NH_4Cl , 0,5 М розчин KMnO_4 .
11. Пояснити роль розчинника в процесі електролітичної дисоціації електролітів.
12. Навести визначення та за допомогою рівнянь дисоціації показати, що таке кислоти, основи, солі з точки зору теорії електролітичної дисоціації.

13. За якими ознаками електроліти поділяються на сильні, середньої сили, слабкі? Навести приклади сполук міді (II), фосфору, заліза, азоту, які є сильними, а які слабкими електролітами.
14. Перелічити умови, за яких реакції в розчинах проходять до кінця. Навести приклади.
15. Перерахувати фактори, від яких залежить ступінь електролітичної дисоціації електролітів. На конкретному прикладі показати, як її можна збільшити, а як зменшити.
16. Написати рівняння дисоціації електролітів: сірководневої та азотної кислот; гідроксидів заліза (III) та амонію; сульфату та хлориду алюмінію.
17. Скласти молекулярні та іонні рівняння реакцій.
- | | |
|---|---|
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ | $\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ |
| $\text{MnCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
18. Вода в природі та її значення.
19. Які аномальні властивості має вода?
20. Дати визначення процесу гідролізу солей. Вказати способи визначення середовища розчинів на практиці.
21. Серед поданих солей знайдіть ті, що гідролізуються. Напишіть молекулярні та іонні рівняння реакцій гідролізу (за першою стадією).
- нітрат стронцію, хлорид заліза (III), йодид калію, сульфат натрію, сульфід калію, нітрат алюмінію, хлорид барію;
 - карбонат натрію, сульфат міді (II), нітрат кальцію, фосфат натрію, нітрат амонію, хлорид калію;
 - нітрат кальцію, нітрат марганцю (II), хлорид барію, сульфід калію, хлорид міді (II), сульфат натрію, карбонат амонію;
 - ацетат амонію, бромід калію, сульфід калію, хлорид барію, сульфат цинку, нітрат стронцію, силікат натрію.
22. Серед наведених солей знайдіть ті, водний розчин яких має кисле середовище. Напишіть відповідні молекулярні та іонні рівняння реакцій гідролізу (за першою стадією):
- нітрит натрію, нітрат кальцію, хлорид марганцю (II), сульфат амонію, сульфід амонію, сульфід амонію, карбонат амонію, бромід заліза (III);
 - фосфат калію, нітрат міді (II), йодид натрію, ацетат алюмінію, хлорид кобальту, сульфат цинку;
 - фосфат натрію, хлорид цинку, нітрат марганцю (II), ацетат алюмінію, сульфат алюмінію, фторид натрію, сульфід калію.
23. Серед поданих солей знайдіть ті, водний розчин яких має лужне середовище. Напишіть відповідні молекулярні та іонні рівняння реакцій гідролізу (за першою стадією):
- фосфат натрію, нітрат марганцю (II), хлорид калію, карбонат натрію, нітрит барію, ацетат міді (II);
 - карбонат натрію, нітрат цинку, сульфат калію, сульфід натрію, нітрат кальцію, хлорид заліза (II), ацетат барію;
 - нітрат кальцію, фосфат амонію, карбонат алюмінію, сульфід калію;
 - фосфат натрію, бромід цинку, хлорид кальцію, ацетат натрію.
24. Дати обґрунтовану відповідь, чи можна вважати, що нейтральна реакція водного розчину солі свідчить про відсутність її гідролізу?

25. Скласти молекулярні та іонні рівняння реакцій, які відбуваються при приготуванні водних розчинів таких солей: а) сульфиду натрію, карбонату амонію, хлориду алюмінію; б) сульфату міді (II), хлориду марганцю (II), ніт-рату заліза (III); в) сульфату амонію, нітрату кобальту (II), фосфату калію; г) ацетату міді (II), сульфату марганцю (II), арсенату натрію. Використовуючи довідкові дані, вказати, який з індикаторів можна за-стосувати для визначення реакції середовища розчину кожної з наведених солей.