

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет»**

Факультет естественных наук

А.П. Чупахин

**ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ**

электронное учебно-методическое пособие для углубленного изучения
неорганической химии в рамках экспериментальной площадки НГУ
в Биотехнологическом лицее-интернате № 21 р.п. Кольцово

Новосибирск 2013

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

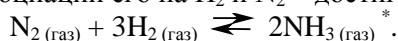
Представление о химическом равновесии

Понятие «химическое равновесие» имеет важнейшее значение при рассмотрении химических процессов. Состояние *химического равновесия* при определённых значениях внешних параметров (например, температуры T и давления P) – это такое состояние системы, к которому она стремится и которого достигает со временем (пусть даже за бесконечно большое время) при неизменных значениях T и P ; при котором свойства вещества (T , P , p_i , состав) не изменяются. Это состояние динамическое, процессы не прекращаются, но скорости прямого и обратного процессов при равновесии равны, и такое состояние поддерживается само собой бесконечно долго. Собственно, самое главное – то, что состояние химического равновесия характеризуется минимумом энергии, но энергии не механической, а термодинамической. Перечисленные выше четыре свойства равновесных систем – следствия этого, главного.

Например, внесённый в тёплую комнату холодный предмет нагревается до комнатной температуры за счёт теплообмена со стенами, полом, воздухом комнаты и т. п.; температуры уравниваются и далее остаются одинаковыми и неизменными (при постоянстве внешних T , P); после достижения равновесия устанавливаются одинаковые скорости подвода тепла к предмету и отвода тепла от него. Скорость выравнивания температур между предметом и комнатой будет разной для разных предметов в зависимости от их величины, массы, теплопроводности и т. п., но равновесная температура – одинаковой.

Если добавить к 100 г воды 50 г хлорида натрия (обыкновенной поваренной соли) при стандартной температуре 25 °С, то постепенно соль будет растворяться (скорость растворения будет зависеть от величины кристаллов соли, от интенсивности перемешивания, формы сосуда и т. п.), но рано или поздно будет достигнуто равновесное состояние – раствор 36,1 г соли в воде и 13,9 г нерастворившейся соли. В этом равновесном состоянии скорости растворения и кристаллизации соли становятся равными.

И третий пример – равновесие между азотом, водородом и аммиаком. Если в сосуд объёма V поместить определённые количества газообразных N_2 и H_2 при постоянной внешней температуре T , то через какое-то время (в присутствии катализатора быстрее) скорость образования NH_3 становится равной скорости диссоциации его на H_2 и N_2 – достигается положение равновесия

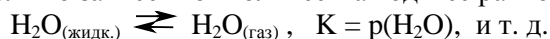


Далее количества N_2 , H_2 и NH_3 не меняются и называются равновесным составом, а концентрации $[N_2]$, $[H_2]$, $[NH_3]$ – равновесными концентрациями. Количество аммиака при равновесии для фиксированной температуры зависит от начальных количеств (концентраций или парциальных давлений) N_2 , H_2 и NH_3 , но дробь, числитель которой равен произведению парциальных давлений (концентраций) продуктов реакции, а знаменатель – исходных реагентов, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, не зависит от этих начальных концентраций, является величиной постоянной (константой!) и так и называется – **константа равновесия**

$$K = [N_2] \cdot [H_2]^3 / [NH_3]^2.$$

Подчеркнём, что константа равновесия не зависит от начальных концентраций, но существенно зависит от температуры. В выражение для константы равновесия входят только концентрации растворённых или газообразных веществ (или парциальные давления последних), т. е. тех веществ, состояние которых изменяется при реакции, и не входят характеристики веществ, для которых при протекании реакции меняется только их количество, но не состояние, т. е. веществ твёрдых и индивидуальных жидкостей, включая растворитель. Например, для разложения твёрдого карбоната кальция $CaCO_3(\text{тв.}) \rightleftharpoons CaO(\text{тв.}) + CO_2(\text{газ})$ в выражение для константы равновесия входит только парциальное давление CO_2 : $K = p(CO_2)$, или $K_C = [CO_2]$. От количества твёрдого карбоната и оксида в системе константа равновесия не зависит.

Действительно, ведь не должно зависеть от количества воды её равновесное давление:



* Знак \rightleftharpoons означает равновесие и обычно употребляется при записи химических уравнений тогда, когда нужно подчеркнуть обратимость процесса. Для необратимых реакций иногда ставят соответствующую стрелку: \rightarrow или \leftarrow .

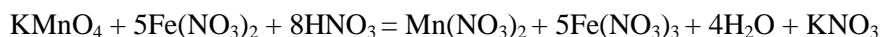
Величина константы равновесия характеризует положение равновесия: чем больше K , тем глубже стремится протекать в системе прямой процесс; чем меньше – тем более выражено стремление к обратному процессу. Константа равновесия всегда положительна и конечна, но при этом может принимать сколь угодно большие или малые значения.

Например, для приведённой реакции синтеза аммиака значения K в зависимости от температуры приведены ниже.

Температура, °C	27	227	427
Константа K	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-5}$

Такие значения константы означают, что при примерно равных начальных концентрациях N_2 , H_2 и NH_3 в системе при 27 °C в равновесной смеси будет преобладать продукт реакции, аммиак, при 427 °C – исходные $N_2 + H_2$. При температурах около 200 °C все три газа будут находиться в равновесной смеси примерно в сопоставимых концентрациях.

Для окислительно-восстановительной реакции



при 25 °C $K = 10^{62}$; такое большое значение константы говорит о том, что эта реакция при любых разумных концентрациях реагентов и продуктов протекает вправо практически до конца. И наоборот, обратная реакция, для которой $K_{обр.} = 1/K = 10^{-62}$, практически не идёт – Fe(III) не может окислить Mn(II) до перманганата. Реакции, которые протекают практически до конца, называют **необратимыми**. Реакции, которые при изменении начальных концентраций веществ могут менять направление, – **обратимыми**.

Реакция образования аммиака из N_2 и H_2 обратима, а окисления Fe(II) перманганатом в кислой среде – необратима.

Газовые законы

В 1662 г. Р. Бойль (1627–1691) и в 1676 г. независимо Э. Мариотт (1620–1684) установили: при постоянной температуре объем V постоянной массы данного газа обратно пропорционален его давлению P ($PV = \text{const}$). В последующих работах было показано, что не при всех условиях поведение газов точно следует **закону Бойля – Мариотта**, но все газы лучше подчиняются ему в условиях, когда их плотности малы.

Позже французский ученый Ж. Шарль (1746–1823), изучая при $P = \text{const}$ расширение газов с увеличением температуры, нашел, что объем при этом изменяется линейно. Экстраполированная прямая пересекает ось температур в точке $-273,15$ °C. Может показаться, что для всех газов $V = 0$, если температура равна $-273,15$ °C. На самом деле практически все газы сжижаются или затвердевают задолго до достижения этой температуры.

Температуру $-273,15$ °C приняли за нуль температурной шкалы, названной **абсолютной температурной шкалой**, или **шкалой Кельвина**. Температуры на этой шкале измеряют в **Кельвинах** (У. Томсон (1824–1907), удостоенный титула лорда Кельвина за научные заслуги): их находят прибавлением значения 273,15 к температурам по шкале Цельсия.

Закон Шарля: при постоянном давлении объем постоянной массы данного газа прямо пропорционален его температуре в К. На самом деле, поведение газов не при всех температурах следует закону Шарля. О газах, полностью подчиняющихся законам Бойля – Мариотта и Шарля, говорят, что они ведут себя как **идеальные**.

Объединяя законы Бойля – Мариотта и Шарля, находим, что $PV/T = \text{const}$. Это соотношение часто записывают в форме: $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$. Поведение реальных газов при всех температурах и давлениях отличается от идеальности. Уравнение состояния позволяет рассчитать изменение объема при изменении температуры и давления.

Из закона Авогадро следует, что если рассматривать 1 моль газа, то значение const ($PV/T = \text{const}$) одинаково для любых газов. Эту константу называют **универсальной газовой постоянной** и обозначают буквой **R**. Отсюда для условия $V = V_M$, где V_M – молярный объем, получаем уравнение состояния идеального газа, называемое **уравнением Менделеева–Клапейрона**:

$$PV_M = RT. \text{ Для } \nu \text{ молей газа } PV = \nu RT.$$

Значение постоянной R может быть вычислено из экспериментальных данных по значению объёма 1 моль идеального газа при нормальных условиях (температура 0°C , давление 1 атм), равного 22,4 литра. Отсюда

$$R = 1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л} / (273 \text{ К}) = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Если давление приведено в атмосферах, то удобнее использовать при решении задач это значение R .

Выражая P , V_M и T в единицах СИ: $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $T = 273 \text{ К}$; $V_M = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, получаем: $R = 8,31 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$.

Именно из экспериментально определенного значения R было найдено значение **постоянной Больцмана k** :

$$k = R / N_A = (8,31) (\text{Дж} / \text{К} \cdot \text{моль}) / (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}.$$

Постоянная Больцмана – величина, связанная с тепловой энергией частиц. Кинетическая энергия молекулы в газе $E_k = (3/2) kT$.

Коротко рассмотрим газовые смеси. Давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре, называется **парциальным давлением**. Общее давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов, P_o , равно сумме парциальных давлений, p_i , – **первый закон Дальтона**, установлен в 1801 г. Так как $p_i V = \nu_i RT$, из закона Дальтона вытекает важное следствие: парциальные давления пропорциональны **мольным (молярным) долям** газов, x_i : $p_i = x_i P_o$, где $x_i = \nu_i / \nu_o$, P_o – общее давление газа, ν_o – общее количество молей газа, ν_i – количество молей i -го газа в смеси.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Слова «кислота» и «основание» – это функциональные определения, а не этикетки с названиями. Они скорее указывают на что способно вещество, чем что оно собой представляет.

Р. фон Хандлер

Многие важнейшие химические свойства (в особенности кислотно –основные, включая гидролиз солей) трудно понять без понимания строения растворов и происходящих при растворении процессов. Заметим, что термин «растворение» применяют и в более широком смысле, например, переход твердого вещества, цинка, в растворенное соединение – хлорид цинка, при химической реакции цинка с соляной кислотой.

В данной главе под растворением подразумевается именно и только обратимый процесс образования раствора данного вещества без изменения его химической индивидуальности.

Представление о строении растворов: сольватация, электролиты и неэлектролиты

Давно было известно, что «подобное растворяется в подобном» – полярные вещества в полярных растворителях, неполярные в неполярных. Почему?

При растворении твердого или жидкого вещества происходит разрыв связей между частицами: ионных связей между ионами в ионных соединениях или межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) связей между молекулами для молекулярных кристаллов. Разрыв этих связей требует определенных затрат энергии, которые компенсируются возникающими взаимодействиями между частицами растворенного вещества и растворителя, что называют **сольватацией** растворенных частиц. Сольватация позволяет в достаточной степени компенсировать затраты энергии на разрушение растворяемого кристалла или жидкости, когда растворенное вещество и растворитель имеют одинаковую природу. Отсюда хорошо известное правило: «подобное растворяется в подобном».

Поэтому молекулярные кристаллы Q , как правило, хорошо растворимы в жидкостях S , которые при затвердевании также образуют молекулярные кристаллы (здесь сольватация – замена одних слабых межмолекулярных связей, $S-S$ и $Q-Q$, на другие такие же, $Q-S$). Например, иод или парафины хорошо растворимы в бензоле, жиры – в углеводородах, а загрязненные солидолом или другой «органикой» руки отмывают бензином или керосином.

Многие металлы хорошо растворимы друг в друге и образуют сплавы – затвердевшие растворы, так как связи между атомами однотипные – металлические. Например, для двух

металлов M_1 и M_2 замена связей $M_1-M_1 + M_2-M_2$ на M_1-M_2 может дать выигрыш в энергии и привести к образованию сплава.

Вещества с ионными связями часто хорошо растворимы в полярных жидкостях, из которых самой распространенной и важной является вода. В этом случае разрыв ионных связей M^+-X^- компенсируется тем, что полярные молекулы воды окружают ионы, причем молекулы H_2O ориентируются относительно катионов и анионов по-разному, отрицательными и положительными полюсами своих диполей соответственно, образуя сольватную оболочку ионов: $M^+(OH_2)_x$ и $X^-(H_2O)_y$; здесь x и y не являются стехиометрическими коэффициентами, но означают наличие некоторого, в среднем довольно постоянного, хотя и изменяющегося в конкретные моменты времени, присутствия нескольких молекул воды вокруг растворенных частиц.

При растворении в воде веществ полярных, но все же не до конца ионных, состоящих из молекул $A^{\delta+}-B^{\delta-}$, где $0 < \delta < 1$, часть молекул АВ под действием полярных молекул воды переходит в раствор в недиссоциированной форме, т. е. в форме сольватированных молекул $(H_2O)_x A^+-B^-(H_2O)_y$, а часть «разрывается» на ионы $A^+(OH_2)_x$ и $B^-(H_2O)_y$, т. е. диссоциирует.

Поскольку *сольватная оболочка* (в случае воды – *гидратная оболочка*) имеет нефиксированное, переменное значение числа молекул растворителя x, y , то его не включают в запись уравнений процессов, происходящих при растворении и заменяют индексом (р.) или (solv.) – растворенный. Для водных растворов его заменяют на (в.) или (aq.) – водный, или вообще опускают. В такой символике три описанных выше примера выглядят следующим образом:

1) $Q(тв.) = Q(р.)$, в растворе твердого вещества Q находятся сольватированные молекулы Q, Растворимость $S = [Q]$; это неэлектролит; константа равновесия $K = [Q] = S$;

2) $MX(тв.) = M^+(р.) + X^-(р.)$, в растворе находятся ионы, молекул нет, $S = [M^+] = [X^-]$; сильный электролит; чтобы подчеркнуть отсутствие молекул в растворе, уравнение растворения (сольватации) запишем как $MX(тв.) \rightarrow M^+(р.) + X^-(р.)$; константа равновесия $K = [M^+][X^-]$ представляет собой произведение молярных концентраций, отсюда термин «произведение растворимости» (K_s) для труднорастворимых электролитов.

3) $AB(тв.) = AB(р.)$, равновесие твердое вещество – сольватированные молекулы; $AB(р.) = A^+(р.) + B^-(р.)$, равновесие диссоциации; часть молекул находится в диссоциированной форме, $S = [AB] + [A^+]$, это слабый электролит.

Для процесса диссоциации $K_{дисс.} = [A^+][B^-]/[AB]$.

Итак, при растворении некоторые вещества (1) не диссоциируют, а другие (2), (3) могут полностью или частично диссоциировать на ионы. Соответственно растворы первых не способны проводить электрический ток, так как не содержат заряженных частиц. Растворы диссоциирующих при растворении веществ в той или иной мере способны проводить ток при приложении электрического потенциала посредством преимущественного перемещения катионов к катоду и анионов к аноду. Вещества первого типа называют *неэлектролитами*, второго типа – *электролитами*, процесс образования ионов растворенного вещества в растворе при растворении – *электролитической диссоциацией*.

Вещества, диссоциирующие при растворении полностью, называют *сильными электролитами*, диссоциирующие частично – *слабыми электролитами*. В растворах сильных электролитов нет молекул растворенного вещества, только ионы. В растворах слабых совместно содержатся молекулы и ионы. Количественной мерой диссоциации служит константа равновесия и связанная с ней *степень диссоциации* α , определяемая как отношение количества продиссоциировавших молекул к исходному количеству растворенных молекул. Ясно, что α изменяется в пределах от 0 (неэлектролиты) до 1 (сильные электролиты). Константы диссоциации сильных электролитов настолько велики, что иногда можно считать для них $K_{дисс.} \rightarrow \infty$; в этой главе используется именно это приближение.

Отметим, что однозначной классификации электролитов по их силе нет. Иногда к сильным относят электролиты, для которых $\alpha > 0,9$, к средним – $0,3 < \alpha < 0,9$, к слабым – $\alpha < 0,3$. Здесь под сильными электролитами, как указано выше, подразумеваются электролиты, растворы которых содержат только ионы (количество молекул очень мало), т. е. $\alpha \rightarrow 1$. Для большинства слабых электролитов $\alpha \ll 1$ ($\alpha \rightarrow 0$), и только ограниченное количество веществ можно отнести к электролитам «средней» силы.

Все вышесказанное применимо к растворению не только твердых веществ. По типу (1) растворяются иод в спирте, и сахароза в воде, и пентан в гексане, и метан в бензоле – это неэлектролиты. По типу (2) – все ионные соединения в полярных растворителях, в том числе в

воде: твердый хлорид натрия и почти все соли в воде, и некоторые молекулярные соединения, имеющие полярные связи, например, жидкая серная кислота и газообразный хлороводород в воде. Слабые электролиты, например, жидкая уксусная кислота в воде, газообразный сероводород в воде – растворяются по типу (3).

Далее речь пойдет только о водных растворах, в которых растворитель – вода, растворенные вещества в их индивидуальном состоянии твердые, жидкие или газообразные.

Итак, мы пришли к важному выводу – поскольку подавляющее большинство солей представляют собой соединения с преимущественно ионной связью между катионами и анионами, они будут сильными электролитами (исключения – некоторые соли кадмия, ртути). Следовательно, в 1 л 0,3 М раствора NaCl содержится по 0,3 моль ионов Na^+ и Cl^- , в 1 л 0,3 М раствора AlCl_3 – 0,3 моль ионов Al^{3+} и 0,9 моль ионов Cl^- .

Перейдем к рассмотрению кислотно-основных свойств соединений в водных растворах.

Кислоты и основания

Кислотно-основные реакции – это реакции с переносом протона. Существует два несколько различающихся, отражающих различные аспекты кислотно-основных свойств в растворах, определения кислот и оснований – по И. Бренстеду и по С. Аррениусу.

Более общий подход к рассмотрению кислотно-основных свойств, основанный на электронном строении веществ, предложен в 1923 г. Г. Льюисом. Все эти определения систематизированы в таблице.

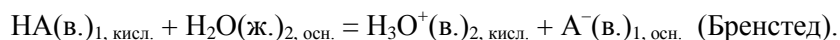
Если *по Аррениусу кислоты* – соединения, способные отщеплять протон: HCl , HCN , HNO_3 , CH_3COOH , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_4SiO_4 и т. п., то *по Бренстеду кислотами* являются частицы – протон H^+ , молекулы и ионы CH_3COOH , H_2S , HS^- , H_2SO_3 , HSO_3^- , HSO_4^- , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и т. п.). Заметим, что водные растворы кислот действительно имеют кислый вкус (но пробовать их на язык категорически нельзя!).

Т а б л и ц а

Понятия «кислота» и «основание»

Теория	Кислота	Основание
По Аррениусу	Вещество, диссоциирующее с образованием H^+ : HCl , HCOOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 , KH_2PO_4 , H_2O	Вещество, диссоциирующее с образованием OH^- : KOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, H_2O
По Бренстеду	Частица – донор H^+ : H_3O^+ , HCOOH , NH_4^+ , H_3PO_4 , HCO_3^- , H_2O	Частица – акцептор H^+ : OH^- , NH_3 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, H_2O
По Льюису	Частица – акцептор электронной пары: H^+ , BF_3 , AlCl_3 , Ag^+	Частица – донор электронной пары: OH^- , NH_3 , CO_3^{2-} , H_2O

Уравнения кислотной диссоциации в общем случае кислоты HA (H – водород, A – кислотный остаток) записываются по-разному:



Здесь и далее *ж* означает находящийся в жидком состоянии, *в* – в водном растворе; процесс растворения опущен, рассматриваются только процессы в растворе. В любом кислотно-основном процессе можно выделить две пары кислота/основание, отличающиеся по составу на протон; сам процесс – это перенос протона от кислотной формы 1-й пары на основную форму 2-й (в данном случае – от HA к H_2O); поскольку эти две кислотно-основные пары (HA/A^- и $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$) неотделимы друг от друга в кислотно-основных процессах, их называют *сопряженными*.

В последнем уравнении H_3O^+ – протон, прочно связанный донорно-акцепторной связью с молекулой воды (катион гидроксония). Фактически в водных растворах протоны находятся именно в таком, связанном виде, так как свободный протон из-за сверхмалых размеров обладал бы гигантским поляризующим действием и буквально срывал бы электроны с ближайших частиц. Так что, хотя в первом уравнении и фигурирует H^+ , его следует рассматривать как сокращенную форму записи второго уравнения.

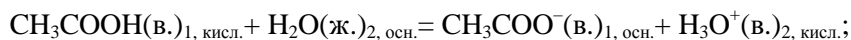
Далее мы будем использовать сокращенную форму записи уравнения кислотной диссоциации



Следовательно, **константу равновесия кислотной диссоциации K_a** можно выразить через равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Индекс a здесь от английского *acid* – кислота, употребляют и термин «**константа кислотности**». Чем больше величина K_a , тем сильнее кислота. Например, для уксусной кислоты



или сокращенно $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$, протон переносится от молекулы уксусной кислоты к молекуле воды (вода – основание), $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$ (везде приводятся округлённые значения констант).

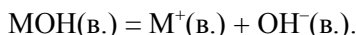
Кислотой является и ион аммония NH_4^+ (здесь $A = NH_3$):



и гидратированные катионы, например, Fe^{3+} ($HA = (Fe^{3+} + H_2O)$, где $A = Fe(OH)^{2+}$): $(Fe^{3+} + H_2O) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Fe(OH)^{2+}$, что очень важно для понимания гидролиза солей слабых оснований.

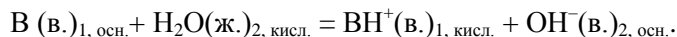
Итак, в двух подходах к кислотности особой разницы нет. Несколько иначе обстоит дело с основаниями.

Основания по Аррениусу – гидроксиды $NaOH$, $Cu(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и другие, способные отщеплять гидроксид-ион в растворе. В общем случае для основания MOH (OH – гидроксид, M – основной остаток, не обязательно металл):



Возникает проблема с хорошо известными основными свойствами аммиака, аминов и некоторых других соединений, которую решают предположением о существовании в водных растворах неустойчивых оснований типа NH_4OH (заметим, что реально таких молекул в растворах не существует).

Основания по Бренстеду – частицы, способные в растворе присоединять протон: гидроксид-ион OH^- , $Ca(OH)^+$, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, NH_3 , $CH_3CH_2NH_2$, N_2H_4 . По Бренстеду не обязательно наличие OH -группы для проявления основных свойств, необходим лишь источник протонов, которые в водных растворах с избытком поставляет вода. В общем случае уравнение диссоциации основания B (B – любая частица, способная присоединять протон в растворе):



Например,



Сопряженные пары – NH_3/NH_4^+ , H_2O/OH^- , но, в отличие от примера с уксусной кислотой, с аммиаком вода ведет себя как кислота – отдает протон молекуле аммиака.

Константа основности K_b основания B (от англ. *base* – основание)

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Для аммиака $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 2 \cdot 10^{-5}$.

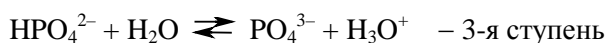
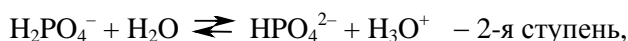
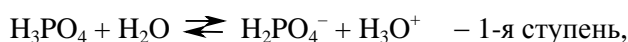
Основаниями являются и кислотные остатки A^- , т. е. анионы:



По количеству способных образоваться при диссоциации ионов H^+ кислоты разделяются на одноосновные, например, HCl , HNO_3 , HNO_2 , $HClO$, H_3PO_2 , CH_3COOH , двухосновные, например, H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2S , H_3PO_3 , $CO_2 + H_2O$, $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$, трехосновные (H_3PO_4 , $HOOC-CH_2-CH(COOH)-CH_2-COOH$ и другие) и т. п. Как говорилось в гл 4, такие кислоты способны образовывать не только средние, но и кислые соли: $Na_2(OOCC_2H_4COO)$ и $Na(OOCC_2H_4COOH)$, K_2S и KHS , $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ и $(NH_4)_3PO_4$.

Соответственно по количеству способных образоваться в растворе гидроксид-ионов (или, по Бренстеду, присоединенных протонов) $Ca(OH)_2$ и $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$ можно назвать двухкислотными, $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ трехкислотными основаниями и т. п. Такие основания могут образовывать не только средние, но и основные соли: $[Al(OH)_2]_2SO_4$, $Al(OH)(SO_4)$ и $Al_2(SO_4)_3$; $(H_3NCH_2CH_2NH_2)Cl$ и $(H_3NCH_2CH_2NH_3)Cl_2$ и т. д.

Последовательные процессы кислотной или основной диссоциации называют степенями (индексы, указывающие на принадлежность частиц к раствору, для сокращения опущены, как это принято обычно в литературе):



Каждая ступень кислотной диссоциации ортофосфорной кислоты характеризуется собственной константой равновесия:

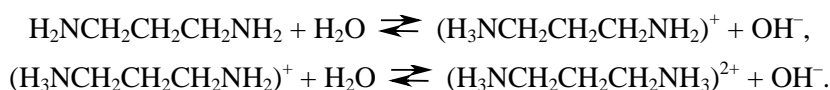
$$K_{a1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{a3} = [\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-13}.$$

Обратите внимание, что каждая последующая константа кислотности на несколько порядков меньше предыдущей – это общее явление для всех неорганических кислот.

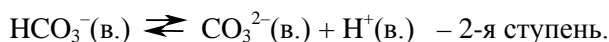
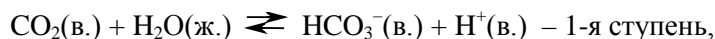
Аналогично 1-я и 2-я ступени основной диссоциации пропилендиамин:



В некоторых случаях кислотными свойствами обладает не сама частица, а частица совместно с водой. Наиболее распространенный пример – это кислотные свойства водных растворов углекислого газа (известно, что угольная кислота H_2CO_3 неустойчива).

Растворение: $\text{CO}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{в.})$.

Диссоциация:



Некоторые частицы могут проявлять и кислотные, и основные свойства. Такие частицы (по Аррениусу – соединения), называют **амфотерными**.

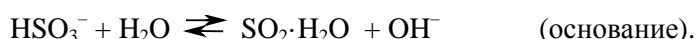
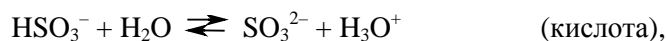
Приведем примеры уравнений, характеризующих кислотно-основные свойства некоторых амфотерных частиц.

Простейшая аминокислота глицин содержит как «кислую» карбоксильную, так и «основную» аминогруппу и соответственно проявляет и кислотные, и основные свойства:



Возможно и образование цвиттер-иона, когда перенос протона происходит от карбоксильной группы не на молекулу растворителя, а на аминогруппу: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$.

Пример с глицином относится к ограниченному числу соединений, в составе которых одновременно имеются обладающие кислотными и основными свойствами группы. Гораздо более распространенные примеры амфотерных частиц – это анионы кислых солей:



К амфотерным соединениям относится и вода, что имеет важнейшее значение для понимания кислотно-основных свойств.

Вода. Ионное произведение

Как видно из изложенного, вода играет особо важную роль в кислотно-основных процессах. Из последних примеров видно, что она проявляет кислотно-основные свойства по-разному, в зависимости от того, какие вещества в ней растворены. С уксусной кислотой вода проявляет основные свойства, забирая от нее протоны; с аммиаком, наоборот, отдает ему протоны, проявляя кислотные свойства, вследствие чего в растворе оказываются гидроксид-ионы.

Ничего удивительного в этих свойствах воды нет. Как говорилось в гл. 3, при рассмотрении кислотно-основных свойств гидроксидов, кислотность (способность отщепить протон) определяется прочностью и полярностью связи O–H, которая в H₂O достаточно велика. Основность (способность присоединить протон) обусловлена наличием у атома кислорода неподеленных электронных пар, одна из которых акцептирует протон с образованием донорно-акцепторной связи, в результате образуется достаточно прочный гидроксоний-ион H₃O⁺. Эти кислотно-основные свойства воды проявляются в передаче протона от одних молекул другим даже при отсутствии растворенных веществ, что можно выразить следующим уравнением:



Здесь фигурируют две сопряженные кислотно-основные пары: H₂O / H₃O⁺ и H₂O / OH⁻.

Далее мы при записи уравнений для сокращения будем опускать все индексы, указывающие на состояние частиц (твердые, растворенные и т. п.) и принадлежность их к той или иной кислотно-основной паре, однако для понимания происходящих процессов нужно обязательно четко представлять, к чему относится фигурирующая в уравнении формула – к исходному, нерастворенному веществу (твердому, жидкому, газообразному) или к растворенному. Кроме того, как это часто делают, вместо гидроксония H₃O⁺ будем писать просто символ протона, H⁺, подразумевая, что это – гидратированный гидроксоний.

Тогда приведенное выше уравнение самодиссоциации воды запишется так: H₂O \rightleftharpoons H⁺ + OH⁻. Этот процесс протекает в очень незначительной степени. Удобно характеризовать его константой этого равновесия, получившей название *ионное произведение воды* и обозначение $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. При стандартных условиях (25°C) $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, и нетрудно вычислить (проверьте это самостоятельно!), что для воды при стандартных условиях и в отсутствие растворенных веществ $\alpha \approx 1,8 \cdot 10^{-9}$, т. е. диссоциировано примерно 2 молекулы из миллиарда.

Смысл константы K_w в том, что она остается постоянной в любых водных растворах (строго говоря, в любых не слишком концентрированных растворах), независимо от того, что растворено в воде – кислоты, основания, соли. Это дает возможность вычислять концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах, если известна концентрация протонов, и наоборот.

Например, для 0,1 М раствора любой сильной одноосновной кислоты концентрация протонов $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л, $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Если в 0,1 М растворе аммиака $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

При изменении температуры K_w меняется, увеличиваясь примерно на порядок при увеличении температуры до 60 °C и достигая величины $5,5 \cdot 10^{-13}$ при 100 °C.

Водородный показатель pH

Однако общепринятой мерой кислотности (основности) водных растворов выбрана не концентрация протонов, а ее отрицательный десятичный логарифм, названный *водородным показателем*, или $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ (pH читается как «пэ аш»).

Легко вычислить, что при стандартных условиях для воды в отсутствие растворенных веществ $\text{pH} = 7,0$; для 0,1 М раствора HCl $\text{pH} = 1$. Для 0,1 М NaOH имеем: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = 0,1$ моль/л, $\text{pOH} = 1$, $\text{pH} = 13$. Для любого раствора $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Растворы, в которых $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, называют кислыми, если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – щелочными. Для стандартных условий растворы кислые, если $\text{pH} < 7$, и щелочные, если $\text{pH} > 7$. При повышении температуры значение pH нейтрального раствора понижается вследствие роста K_w с температурой.

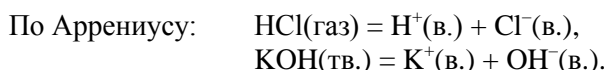
Расчёт концентраций частиц и pH в растворах кислот и оснований

Сильные кислоты и сильные основания имеют очень большие константы диссоциации и диссоциируют в растворах полностью ($\alpha \rightarrow 1$), *слабые кислоты и основания* имеют константы кислотности / основности от 10^{-15} до 10^{-2} и диссоциируют частично ($\alpha < 1$). Как правило, подавляющее большинство молекул слабых кислот и оснований находится в растворе в недиссоциированной форме и только их незначительная доля ($\alpha \ll 1$) диссоциирует на ионы. Иногда выделяют еще промежуточную группу, средние по силе кислоты, в которых концентрация ионов и недиссоциированных молекул сопоставима, но четких критериев такой классификации нет.

Как известно, к сильным кислотам относятся соляная (раствор HCl в воде), растворы HBr, HI, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄ (по первой ступени, по второй – «средней» силы), к сильным основаниям – щелочи MOH (M – щелочные металлы) и, с некоторой долей условности, гидроксиды щелочноземельных металлов Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Подавляющее большинство остальных кислот (HCN, HClO, CH₃COOH, H₂S, H₂SO₃, H₃PO₄, H₄SiO₄ и т. д.) и оснований (CuOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, Sn(OH)₄, NH₃, CH₃CH₂NH₂, N₂H₄ и т. д.) – слабые!

Рассмотрим происходящие при растворении сильных кислот и оснований в воде процессы по Аррениусу и Бренстеду.



Напомним еще раз, что в растворах сильных электролитов, к которым относятся сильные кислоты, сильные основания и почти все соли, содержатся только ионы растворенных веществ и молекулы растворителя и нет молекул растворенных веществ.

Приведенные выше уравнения отражают главное: в растворах кислот существуют гидратированные протоны, в растворах оснований – гидратированные гидроксид-ионы.

По Бренстеду, ион гидроксония H₃O⁺ – сильная кислота:



Для щелочей по Бренстеду основаниями являются не гидроксиды металлов, а сами гидроксид-ионы:

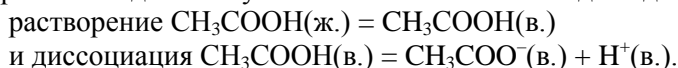


Для сильных кислот и оснований концентрации протонов или гидроксид-ионов соответственно равны начальной концентрации кислоты или основания в растворе.

Например, для 0,02 М раствора KOH [OH⁻] = 0,02 моль / л, pOH = 1,7, pH = 12,3; для 0,005 М Ba(OH)₂ [OH⁻] = 0,01 моль / л, pOH = 2, pH = 12.

Чем больше концентрация сильной кислоты (основания), тем больше (причём прямо пропорционально) концентрация H⁺ (OH⁻).

Отличие слабых кислот от сильных состоит в том, что в растворе они существуют главным образом в виде молекул и лишь незначительная доля диссоциирует на ионы, например:



Концентрации H⁺, аниона и недиссоциированных молекул кислоты несложно вычислить, если известны значения констант кислотности, которые измерены или вычислены для очень многих кислот и оснований и приводятся в справочной литературе.

Рассчитаем эти концентрации для 0,1 М раствора уксусной кислоты (K_a = 1,74·10⁻⁵).

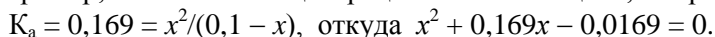
Обозначим [H⁺] = [CH₃COO⁻] = x. Тогда [CH₃COOH] = 0,1 – x,

K_a = 1,74·10⁻⁵ = x²/(0,1 – x). Задача сводится в общем виде к решению квадратного уравнения, здесь: x² + 0,0000174x – 0,0000174 = 0. Понятно, что при таких значениях коэффициентов a, b и c можно не решать его точно, x ≈ (0,1·1,74·10⁻⁵)^{1/2} = 1,32·10⁻³ моль / л (точное значение 1,31·10⁻³). Итак, [H⁺] = [CH₃COO⁻] = 1,32·10⁻³ моль / л, pH = 2,9, [CH₃COOH] = 0,0987 моль / л, α = [CH₃COO⁻]/0,1 ≈ 0,013.

В нашем примере степень диссоциации α ≤ 0,01, так что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты [CH₃COOH] приблизительно равна начальной концентрации C⁰ = 0,1 моль/л. В таких случаях K_a = [H⁺]·[A⁻]/[HA] ≈ [H⁺]·[A⁻]/C⁰_{HA} = x²/C⁰_{HA} и x ≈ (K_a·C⁰_{HA})^{1/2} = [H⁺] = [A⁻].

Например, для более слабой, чем уксусная, синильной кислоты HCN (K_a ≈ 10⁻⁹) и для её 0,1 М раствора [H⁺] = [CN⁻] = 10⁻⁵ моль / л, pH = 5 – раствор менее кислый, α = 10⁻⁵/0,1 = 10⁻⁴.

Если кислота достаточно сильная, её начальная концентрация не слишком большая, степень диссоциации не настолько мала, чтобы можно было считать большую часть молекул кислоты недиссоциированными. В этом случае следует составить и решить квадратное уравнение. Например, вычислим концентрацию всех частиц в 0,1 М растворе HIO₃ (K_a = 0,169):



Отсюда $x = [H^+] = [IO_3^-] = 0,0705$ моль/л – более кислый раствор, чем растворы HCN и CH_3COOH такой же концентрации; $\alpha = 0,705 \approx 71\%$, $[HIO_3] = 0,0295$ моль / л, $pH = 1,2$.

В общем виде для расчетов $K_a = x^2 / (C_{HA}^0 - x)$, где $x = [H^+] = [A^-]$.

Итак, чем больше K_a , тем больше концентрация ионов при одинаковой начальной концентрации, тем больше в растворе H^+ , тем раствор кислее – кислота тем сильнее, чем больше константа её диссоциации.

Для слабых кислот $[H^+]$ также уменьшается с уменьшением начальной концентрации кислоты, но, в отличие от сильных кислот, не прямо пропорционально. Если уменьшить начальную концентрацию HCN по сравнению с рассмотренным примером в 100 раз, до 0,001 моль/л, то $[H^+] \approx (10^{-9} \cdot 0,001)^{1/2} = 10^{-6}$ моль/л – концентрация H^+ уменьшилась не в 100, а только в 10 раз. А степень диссоциации с уменьшением C_{HA}^0 , наоборот, возрастает – в рассмотренном примере $\alpha \approx 10^{-6} / 0,001 = 10^{-3}$ (для 0,1 М раствора $\alpha = 10^{-4}$).

Для слабых оснований расчет концентраций и α совершенно аналогичен рассмотренному для слабых кислот. Попробуйте рассчитать концентрации $[OH^-]$, $[NH_4^+]$, $[NH_3]$ и $[H^+]$ для различных начальных концентраций водного раствора NH_3 ($K_b = 2 \cdot 10^{-5}$): 0,3 моль / л и 0,03 моль / л.

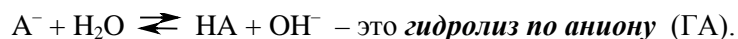
Степень диссоциации увеличивается для растворов данной концентрации с ростом температуры (что мы уже рассматривали на примере воды).

Для многоосновных неорганических кислот константы кислотности каждой последующей ступени обычно значительно меньше, чем предыдущей, иначе говоря, в ряду $H_3PO_4 - H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ кислотность уменьшается. Поэтому концентрация H^+ и pH раствора для многоосновных кислот, как правило, определяется первой ступенью диссоциации и соответствующей константой. Это применимо и к многокислотным основаниям.

Гидролиз солей

Из вышеизложенного можно заключить, что анионы слабых кислот и катионы слабых оснований, являясь соответственно сопряженными основными и кислотными формами, будут вступать с водой в кислотно-основные взаимодействия (реакции с переносом протона). Такое взаимодействие солей с водой называется *гидролизом*. Часто термин «гидролиз» понимают в более широком смысле, как взаимодействие с водой вообще, а не только кислотно-основное, но здесь мы придерживаемся приведенной узкой трактовки.

Итак, для любой слабой кислоты HA представляющей сопряженную основную форму анион способен принимать от молекул воды протон:



Запишем выражение для константы равновесия гидролиза по аниону, K_h (от англ. *hydrolysis* – гидролиз):

$$K_h = [HA] \cdot [OH^-] / [A^-].$$

Сразу отметим, что для сильных кислот этот процесс не происходит, наоборот, для них характерен процесс, обратный написанному, т.е. для сильной кислоты HX протекает нейтрализация



Соответственно *гидролиз по катиону* – гидролиз солей слабых оснований и сильных кислот:



Для гидролиза по катиону $K_h = [H^+] \cdot [B] / [BH^+]$.

Соли сильных оснований не гидролизуются из-за протекания процесса $OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$.

Важный вывод: анионы сильных кислот и катионы сильных оснований не гидролизуются!

Найдём связь между гидролизом по аниону и константой (силой) соответствующей кислоты. Для этого домножим числитель и знаменатель уравнения ГА на одно и то же число – концентрацию H^+ в растворе:

$$K_h = [HA] \cdot [OH^-] \cdot [H^+] / ([A^-] \cdot [H^+]) = K_w / K_a.$$

Полученное уравнение справедливо не только для гидролиза и имеет более общий характер: оно связывает константу кислотности кислоты HA с константой основности сопряжённого

основания A^- ; всегда произведение этих констант сопряженных форм равно K_w ! Чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное основание – тем сильнее будет гидролизован анион.

Теперь легко найти константы гидролиза CN^- , CH_3COO^- , IO_3^- :

$$K_h(CN^-) = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5}; K_h(CH_3COO^-) = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10};$$

$$K_h(IO_3^-) \approx 10^{-14} / 0,2 = 5 \cdot 10^{-14}.$$

Итак, чем слабее кислота, тем сильнее гидролизован соответствующий анион. Для кислоты довольно сильной, $HI O_3$, константа гидролиза очень мала – таким гидролизом обычно можно пренебречь. Впрочем, интересующиеся могут сами вычислить концентрации частиц, степень гидролиза α_h и pH среды для разных концентраций различных солей слабых кислот. Ограничимся одним примером: для 0,1 М раствора цианида любого сильного основания (например, KCN) $[OH^-] = [HCN] = 0,001$ моль / л, pH = 11.

Для любой соли слабой кислоты и сильного основания вследствие гидролиза аниона образуется некоторое количество сопряженной кислотной формы – недиссоциированной кислоты и равное количество гидроксид-ионов. Среда при гидролизе по аниону – щелочная!

Если анион образован от многоосновной кислоты, то возможно несколько ступеней гидролиза. Например, рассмотрим процессы, происходящие при растворении сульфидов и карбонатов с катионами, соответствующими сильным основаниям. Известно, что для H_2S $K_{a1} \approx 10^{-7}$, $K_{a2} \approx 10^{-13}$. Тогда для сульфида калия

$K_2S = 2K^+ + S^{2-}$ – растворение;

$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ – 1-я ступень гидролиза с константой $K_{h1} = 10^{-14} / 10^{-13} = 10^{-1}$;

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ – 2-я ступень гидролиза с константой $K_{h2} = 10^{-14} / 10^{-7} = 10^{-7}$.

При первой ступени гидролиза имеется сопряженная кислотно-основная пара HS^- / S^{2-} , при второй – H_2S / HS^- . Поскольку гидросульфид HS^- более слабая кислота ($K_{a2} \approx 10^{-13}$), чем сероводород ($K_{a1} \approx 10^{-7}$), то сопряженное гидросульфиду основание – сульфид-ион S^{2-} – является более сильным основанием, чем HS^- , сопряженный более сильной кислоте – сероводороду. Следовательно, первая ступень гидролиза протекает всегда в большей степени, чем последующие (как было и для ступеней диссоциации многоосновных кислот по той же самой причине).

Для карбонатов $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$,

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2O + OH^-$, или

$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_2 + OH^-$.

Первая ступень гидролиза протекает в большей степени, чем вторая, и pH раствора карбонатов определяется первой ступенью гидролиза.

В растворах кислых солей значение кислотности среды можно определить только из значений соответствующих констант кислотности. Например, для H_2SO_3 , кислоты «средней» силы ($K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$), – в растворах гидросульфитов среда кислая:

$NaHSO_3 = Na^+ + HSO_3^-$,

$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+$, $K = K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$ (кислота),

$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$, $K = K_h = 5 \cdot 10^{-13}$ (основание),

$6 \cdot 10^{-8} > 5 \cdot 10^{-13}$, поэтому преобладают кислотные свойства гидросульфита.

Для более слабой угольной кислоты ($K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$) ситуация оказывается обратной – растворы гидрокарбонатов дают щелочную среду (хотя это кислые соли по классификации), потому что гидролиз гидрокарбоната $HCO_3^- = CO_2 + OH^-$ ($K_h = 2,5 \cdot 10^{-8}$) преобладает над его кислотной диссоциацией $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ ($K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$).

Рассмотрение гидролиза солей слабых оснований и сильных кислот совершенно аналогично. Приведем два примера.

Нитрат аммония:

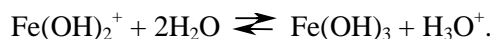
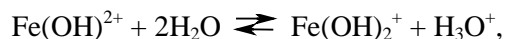
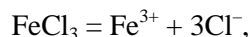
$NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^-$,

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$,

среда кислая. Можете для тренировки рассчитать pH для различных концентраций соли. Так, для 0,1 М раствора солей аммония:

$\alpha_h \approx 2 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 2 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-10}$, $pH = 4,7$.

Хлорид железа(III):



Здесь также в наибольшей степени протекает гидролиз по первой ступени, в наименьшей – по третьей.

Среда при гидролизе по катиону – кислая!

Наконец, в случае соли слабого основания и слабой кислоты гидролизуются и катион, и анион, например, в ацетате аммония:



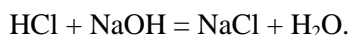
Значение кислотности среды определяется той константой гидролиза (катиона или аниона), которая больше. Но даже если они совпадают и pH такого раствора оказывается нейтральным, это не означает отсутствие гидролиза! Наоборот, гидролиз протекает и по аниону, и по катиону, образуются недиссоциированные и кислота, и основание, хотя среда при этом может быть и нейтральной.

В некоторых случаях гидролиз солей слабого основания и слабой кислоты может происходить до конца, необратимо, но об этом – в следующем разделе. Степень гидролиза увеличивается с уменьшением концентрации соли и увеличением температуры. Уменьшить протекание гидролиза или даже предотвратить его можно изменением значения pH раствора за счет добавления сильной кислоты или щелочи.

Обменные реакции

Обменные реакции – это реакции без изменения степеней окисления, при которых происходит обмен определенными атомами (или группами атомов).

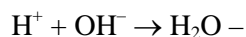
Например, реакция нейтрализации может быть отнесена не только к кислотно-основным, но и к обменным (обмен частицей H^+)



Существуют две формы записи уравнений реакций: *молекулярная и ионная*. Выше приведена реакция нейтрализации в молекулярной форме, однако фактически, как мы теперь знаем, сильные электролиты находятся в растворах в виде ионов, а не молекул:



Понятно, что ионы Cl^- и Na^+ не участвуют в реакции и не претерпевают после нее изменений; для ионной формы записи уравнений можно формально привести подобные члены, как и для математического уравнения; тогда в сокращенной форме уравнение реакции



реакция, обратная самодиссоциации воды, её константа равновесия равна $1/K_w = 10^{14}$ и очень велика – реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием практически необратима.

Если заменить соляную кислоту на любую другую сильную кислоту и NaOH на любое другое сильное основание, уравнение нейтрализации в ионной форме не изменится – это будет образование воды из H^+ и OH^- (строго говоря, из H_3O^+ и OH^-).

При записи уравнения реакции в ионной форме сильные электролиты (все соли, сильные кислоты и основания) приводят в виде тех ионов, которые находятся в растворе (исключение – вместо гидроксония обычно записывают протон H^+), а неэлектролиты и слабые электролиты (неважно, твердые, жидкие или газообразные) – в молекулярной.

Реакция между слабой кислотой и сильным основанием – это уже другая реакция, например $HCN + OH^- = CN^- + H_2O$, представляющая собой реакцию, обратную гидролизу цианида,

рассмотренную выше. Используя приведённую выше K_a для HCN и K_w , можете сами убедиться, что при сливании равных объемов 0,2 М растворов HCN и KOH степень протекания реакции $\alpha \approx 0,99$, т. е. остается непрореагировавших HCN и KOH примерно 0,001 моль/л или 1 %. В случае более сильной CH_3COOH и KOH (при тех же концентрациях) их останется примерно 10^{-4} моль/л или 0,01 % соответственно. Так что реакции нейтрализации с участием сильной кислоты/основания можно рассматривать как практически необратимые.

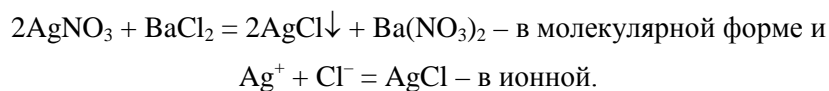
Иное дело – реакции между слабыми кислотами и основаниями, например,



В зависимости от констант диссоциации соответствующих кислоты и основания такие реакции могут протекать существенно не до конца, т. е. до $\alpha \approx 0,5$ и даже менее для очень слабых кислот и оснований.

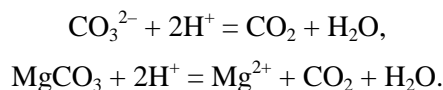
В случае многоосновной кислоты ее реакция со слабым основанием может не доходить до стадии средней соли; в зависимости от молярного соотношения кислоты и основания и значений их констант кислотности/основности, преобладающими продуктами могут быть одно- или двузамещенная соль, а в общем случае образуется смесь солей.

Необратимы ($\alpha \rightarrow 1$) и реакции с образованием труднорастворимых веществ (выпадением осадков, как говорят химики), например:



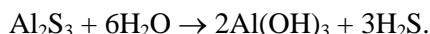
Понятно, что реакция фактически одинакова независимо от того, какой хлорид использовать – бария, натрия или соляную кислоту.

Еще один пример – реакция сильной кислоты (не важно, какой именно) с карбонатами, приводящая к вытеснению более слабой угольной и в итоге вследствие неустойчивости угольной кислоты к выделению углекислого газа; в ионной форме записи для двух разных карбонатов, растворимого (тогда катион не важен) и нерастворимого MgCO_3 :

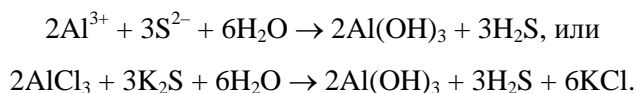


Когда и кислота, и основание являются очень слабыми, такие соли могут полностью гидролизаться в водных растворах, особенно если реакция гидролиза сопровождается выделением некоторых продуктов в твердую (труднорастворимые гидроксиды двух- и трехвалентных металлов) и/или газовую фазу (H_2S , CO_2 , NH_3 и др.)

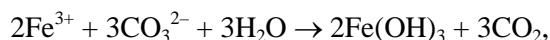
К этому случаю относятся хрестоматийные примеры полного гидролиза сульфидов алюминия, хрома, когда гидролиз M^{3+} не ограничивается первой или второй ступенью, как и гидролиз сульфид-иона, а протекает до $\alpha_h \approx 1$:



Заметим, что для этого уравнения ионная форма не отличается от молекулярной, так как ни среди реагентов, ни среди продуктов нет сильных электролитов. Попытки получить такие гидролизующиеся сульфиды обменными реакциями из водных растворов заканчиваются осаждением гидроксидов, например:



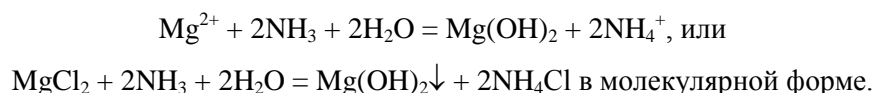
Аналогично заканчиваются попытки осаждения карбоната Fe^{3+} :



но в этом случае о гидролизе можно говорить только гипотетически, так как карбонат железа(III), в отличие от сульфидов алюминия и хрома, синтезированных в результате твердофазных реакций $\text{M} + \text{S}$, пока не получен; хотя можно с уверенностью сказать, что если он будет получен, то окажется полностью гидролизующимся в водных растворах по рассмотренным причинам.

Из-за полного гидролиза нельзя получить в водных растворах такие соли слабых оснований и слабых кислот, как силикаты аммония и многих двух- и трехвалентных металлов.

Любопытный промежуточный случай между частичным и полным гидролизом, обратимым и необратимым протеканием обменных реакций представляет осаждение гидроксида магния аммиаком:



В этой реакции выпадающий при добавлении аммиака к соли магния осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно снова растворить добавлением незначительного избытка соли аммония, опять осадить аммиаком $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т. д.

Отметим, что повышение температуры, как правило, способствует полному гидролизу и соответствующим обменным реакциям.

* * *

Основное содержание материала, изложенного здесь, можно кратко обобщить следующим образом.

Для физико-химических свойств растворов важно различать растворы электролитов (имеются ионы) и неэлектролитов (не диссоциируют).

Соли, кислоты и основания в водных растворах диссоциируют; соли, сильные кислоты и основания – полностью (сильные электролиты), слабые кислоты и основания – частично.

Наиболее общая и удобная для описания кислотно-основных свойств растворов протонная теория Бренстеда определяет кислоту как донор протона, основание как акцептор, для каждого кислотно-основного процесса происходит перенос протона от кислоты к основанию и имеются две сопряженные кислотно-основные пары, одна из которых – вода ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ или $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$). Вода является источником и регулятором содержания протонов и гидроксид-ионов в растворах за счет равновесия $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, константу равновесия которого, называемую **ионным произведением воды**, стоит запомнить: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ (при стандартных условиях). Показатель кислотности (основности) раствора $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. В кислых растворах преобладают H^+ ($\text{pH} < 7$), в щелочных OH^- ($\text{pH} > 7$).

Чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное основание (ее анион) – соли слабых кислот с сильными основаниями гидролизуются по аниону с образованием OH^- ; чем слабее основание, тем сильнее сопряженная кислота (его катион) – соли таких оснований с сильными кислотами гидролизуются по катиону с подкислением среды. Соли сильных кислот и оснований не гидролизуются. Соли слабых кислот со слабыми основаниями гидролизуются и по аниону, и по катиону.

Правильное понимание процесса гидролиза позволяет химику регулировать его протекание изменением условий: концентрация, температура, pH.

При рассмотрении обменных реакций в водных растворах удобнее и правильнее использовать краткую ионную форму записи уравнений реакций, когда сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые и неэлектролиты – в молекулярной форме.