

## 13. Водные растворы. Растворимость и диссоциация веществ. Ионный обмен. Гидролиз солей

### 13.1. Растворимость веществ в воде

**Раствор** – это гомогенная система, состоящая из двух или более веществ, содержание которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

**Водные** растворы состоят из *воды* (растворителя) и *растворенного вещества*. Состояние веществ в водном растворе при необходимости обозначается нижним индексом (р), например,  $\text{KNO}_3$  в растворе –  $\text{KNO}_{3(\text{p})}$ .

Растворы, которые содержат малое количество растворенного вещества, часто называют *разбавленными*, а растворы с высоким содержанием растворенного вещества – *концентрированными*. Раствор, в котором возможно дальнейшее растворение вещества, называется *ненасыщенным*, а раствор, в котором вещество перестает растворяться при данных условиях, – *насыщенным*. Последний раствор всегда находится в контакте (в гетерогенном равновесии) с нерастворившимся веществом (один кристалл или более).

В особых условиях, например при осторожном (без перемешивания) охлаждении горячего ненасыщенного раствора **твердого** вещества, может образоваться *пересыщенный* раствор. При введении кристалла вещества такой раствор разделяется на насыщенный раствор и осадок вещества.

В соответствии с *химической теорией растворов* Д. И. Менделеева растворение вещества в воде сопровождается, во-первых, **разрушением** химических связей между молекулами (межмолекулярные связи в ковалентных веществах) или между ионами (в ионных веществах), и, таким образом, частицы вещества смешиваются с водой (в которой также разрушается часть водородных связей между молекулами). Разрыв химических связей совершается за счет тепловой энергии движения молекул воды, при этом происходит **затрата** энергии в форме теплоты.

Во-вторых, попав в воду, частицы (молекулы или ионы) вещества подвергаются *гидратации*. В результате образуются **гидраты** – соединения неопределенного состава между частицами вещества и молекулами воды (внутренний состав самих частиц вещества при растворении не изменяется). Такой процесс сопровождается **выделением** энергии в форме теплоты за счет образования новых химических связей в гидратах.

В целом раствор либо **охлаждается** (если затрата теплоты превосходит ее выделение), либо нагревается (в противном случае); иногда – при равенстве затраты теплоты и ее выделения – температура раствора остается неизменной.

Многие гидраты оказываются настолько устойчивыми, что не разрушаются и при полном выпаривании раствора. Так, известны твердые кристаллогидраты солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и др.

Содержание вещества в насыщенном растворе при  $T = \text{const}$  количественно характеризует **растворимость** этого вещества. Обычно растворимость выражается массой растворенного вещества, приходящейся на 100 г воды, например 65,2 г  $\text{KBr}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$  при 20 °С. Следовательно, если 70 г твердого бромида калия ввести в 100 г воды при 20 °С, то 65,2 г соли перейдет в раствор (который будет насыщенным), а 4,8 г твердого  $\text{KBr}$  (избыток) останется на дне стакана.

Следует запомнить, что содержание растворенного вещества в *насыщенном* растворе **равно**, в *ненасыщенном* растворе **меньше** и в *пересыщенном* растворе **больше** его растворимости при данной температуре. Так, раствор, приготовленный при 20 °С из 100 г воды и сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (растворимость 19,2 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), при содержании

15,7 г соли – ненасыщенный;

19,2 г соли – насыщенный;

20,3 г соли – пересыщенный.

Растворимость твердых веществ (табл. 14) обычно увеличивается с ростом температуры ( $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ), и лишь для некоторых веществ ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) наблюдается обратное.

Растворимость газов при повышении температуры падает, а при повышении давления растет; например, при давлении 1 атм растворимость аммиака составляет 52,6 (20 °С) и 15,4 г/100 г H<sub>2</sub>O (80 °С), а при 20 °С и 9 атм она равна 93,5 г/100 г H<sub>2</sub>O.

Т а б л и ц а 14

Твердое вещество	Растворимость, г/100 г H <sub>2</sub> O при температуре				
	0 °С	20 °С	50 °С	80 °С	100 °С
RBr	53,5	65,2	80,8	94,6	103,3
NaCl	35,7	35,9	36,8	38,1	39,4
CaSO <sub>4</sub>	0,176	0,206	0,18	0,102	0,066
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,54	1,33	1,08	0,85	0,72

В соответствии со значениями растворимости различают вещества:

– *хорошо растворимые*, масса которых в насыщенном растворе соизмерима с массой воды (например, KBr – при 20 °С растворимость 65,2 г/100 г H<sub>2</sub>O; 4,6М раствор), они образуют насыщенные растворы с молярностью более чем 0,1М;

– *малорастворимые*, масса которых в насыщенном растворе значительно меньше массы воды (например, CaSO<sub>4</sub> – при 20 °С растворимость 0,206 г/100 г H<sub>2</sub>O; 0,015М раствор), они образуют насыщенные растворы с молярностью 0,1–0,001М;

– *практически нерастворимые*, масса которых в насыщенном растворе пренебрежимо мала по сравнению с массой растворителя (например, AgCl – при 20 °С растворимость 0,00019 г на 100 г H<sub>2</sub>O; 0,0000134М раствор), они образуют насыщенные растворы с молярностью менее чем 0,001М.

По справочным данным составлена *таблица растворимости* распространенных кислот, оснований и солей (табл. 15), в которой указан тип растворимости, отмечены вещества, не известные науке (не полученные) или полностью разлагающиеся водой.

Условные обозначения, используемые в таблице:

«р» – хорошо растворимое вещество

«м» – малорастворимое вещество

«н» – практически нерастворимое вещество

«–» – вещество не получено (не существует)

«∞»

» – вещество смешивается с водой неограниченно

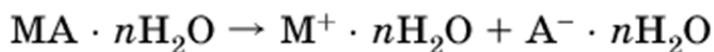
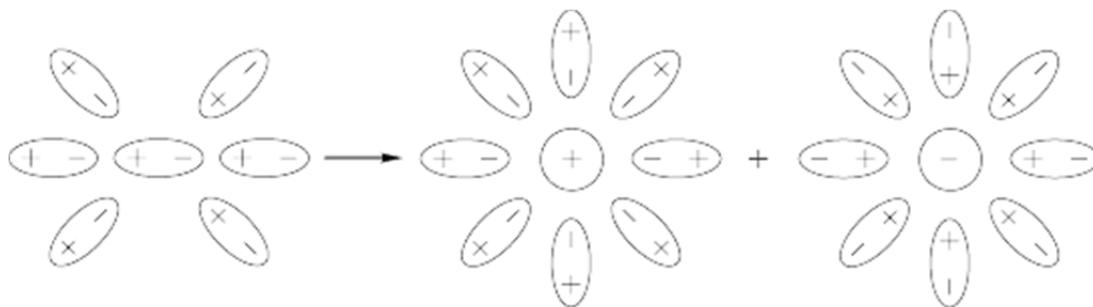
Ионы	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ag <sup>+</sup>	н	н	р	н	р	—	н	м
Al <sup>3+</sup>	р	р	м	р	р	н	н	р
Ba <sup>2+</sup>	р	р	м	р	р	р	н	н
Be <sup>2+</sup>	р	р	р	р	р	н	н	р
Ca <sup>2+</sup>	р	р	н	р	р	м	н	м
Cd <sup>2+</sup>	р	р	р	р	р	н	н	р
Co <sup>2+</sup>	р	р	р	р	р	н	н	р
Cr <sup>3+</sup>	р	р	м	н	р	н	н	р
Cu <sup>2+</sup>	р	р	р	—	р	н	н	р
Fe <sup>2+</sup>	р	р	м	р	р	н	н	р
Fe <sup>3+</sup>	р	р	м	—	р	—	н	р
H <sup>+</sup>	р	р	∞	р	∞	∞	р	∞
K <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р
Li <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	м	р
Mg <sup>2+</sup>	р	р	м	р	р	н	н	р
Mn <sup>2+</sup>	р	р	р	р	р	н	н	р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	—	—	р
Na <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni <sup>2+</sup>	р	р	р	р	р	н	н	р
Pb <sup>2+</sup>	м	м	м	м	р	н	н	н
Zn <sup>2+</sup>	р	р	м	р	р	н	н	р

Примечание. Данная таблица отвечает приготовлению насыщенного раствора при комнатной температуре путем внесения вещества (в соответствующем агрегатном состоянии) в воду. Следует учесть, что получение осадков малорастворимых веществ с помощью реакций ионного обмена возможно не всегда (подробнее см. 13.4).

### 13.2. Электролитическая диссоциация

Растворение любого вещества в воде сопровождается образованием гидратов. Если при этом в растворе не происходит формульных изменений у частиц растворенного вещества, то такие вещества относят к *неэлектролитам*. Ими являются, например, газ *азот* N<sub>2</sub>, жидкость *хлороформ* CHCl<sub>3</sub>, твердое вещество *сахароза* C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, которые в водном растворе существуют в виде гидратов их молекул.

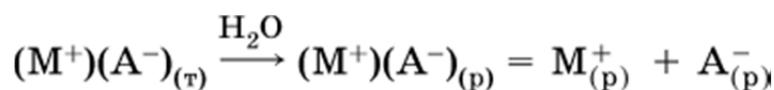
Известно много веществ (в общем виде MA), которые после растворения в воде и образования гидратов молекул MA · nH<sub>2</sub>O претерпевают существенные формульные изменения. В результате в растворе появляются гидратированные ионы – катионы M<sup>+</sup> · nH<sub>2</sub>O и анионы A · nH<sub>2</sub>O:



Такие вещества относят к *электролитам*.

**Процесс появления гидратированных ионов в водном растворе** называется *электролитической диссоциацией* (С. Аррениус, 1887).

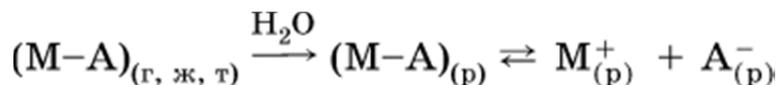
Электролитическая диссоциация **ионных** кристаллических веществ ( $M^+)(A^-)$  в воде является **необратимой** реакцией:



Такие вещества относятся к *сильным электролитам*, ими являются многие основания и соли, например:

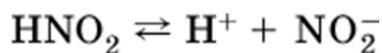


Электролитическая диссоциация веществ MA, состоящих из **полярных** ковалентных молекул, является **обратимой** реакцией:



Такие вещества относят к *слабым электролитам*, ими являются многие кислоты и некоторые основания, например:

а)



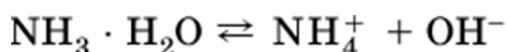
б)



в)



г)



В разбавленных водных растворах слабых электролитов мы всегда обнаружим как исходные молекулы, так и продукты их диссоциации – гидратированные ионы.

Количественная характеристика диссоциации электролитов называется *степенью*

диссоциации и обозначается  $\alpha^1$ , всегда  $\alpha > 0$ .

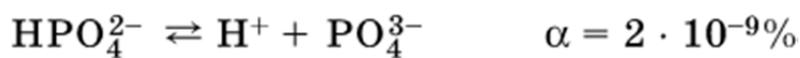
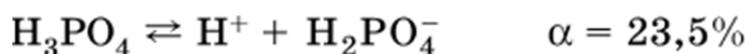
Для *сильных* электролитов  $\alpha = 1$  по определению (диссоциация таких электролитов полная).

Для *слабых* электролитов **степень диссоциации – отношение молярной концентрации продиссоциировавшего вещества ( $c_d$ ) к общей концентрации вещества в растворе ( $c$ ):**

$$\alpha_B = \frac{c_{dB}}{c_B}$$

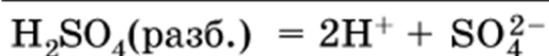
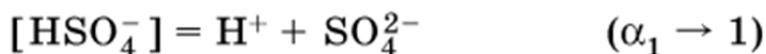
Степень диссоциации – это доля от единицы или от 100 %. Для слабых электролитов  $\alpha \ll 1$  (100 %).

Для *слабых кислот*  $H_nA$  степень диссоциации по каждой следующей ступени резко уменьшается по сравнению с предыдущей:

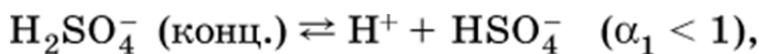


Степень диссоциации зависит от природы и концентрации электролита, а также от температуры раствора; она растет при **уменьшении** концентрации вещества в растворе (т. е. при разбавлении раствора) и при **нагревании**.

В *разбавленных* растворах *сильных кислот*  $H_nA$  их гидроанионы  $H_{n-1}A$  не существуют, например:

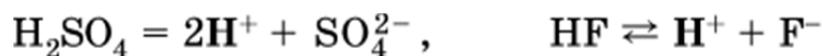


В **концентрированных** растворах содержание гидроанионов (и даже исходных молекул) становится заметным:



(суммировать уравнения стадий обратимой диссоциации нельзя!). При нагревании значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  возрастают, что способствует протеканию реакций с участием концентрированных кислот.

**Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации поставляют в водный раствор катионы водорода и никаких других положительных ионов не образуют:**



Распространенные **сильные кислоты:**

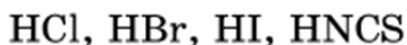
---

<sup>1</sup> Буквой  $\alpha$  (альфа) обозначают степень протекания любых обратимых реакций, в том числе и степень гидролиза солей (см. 13.5)

*Кислородсодержащие кислоты*

VIIA	VIA	VIA	Б-группы
HClO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HMnO <sub>4</sub>
HClO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
HBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HBrO <sub>4</sub>	HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>		H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
HIO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>		HCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>
HIO <sub>4</sub>	HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		

*Бескислородные кислоты*



В разбавленном водном растворе (условно до 10 %-ного или 0,1-молярного) эти кислоты диссоциируют полностью. Для сильных кислот H<sub>n</sub>A в список вошли их **гидроанионы** (анионы кислых солей), также диссоциирующие полностью в этих условиях.

Распространенные **слабые кислоты**:

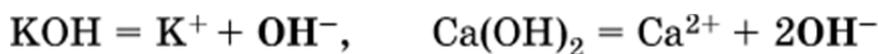
*Кислородсодержащие кислоты*

IVA	VA	VIA	VIIA
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	HClO
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HClO <sub>2</sub>
HCOOH	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	HBrO
CH <sub>3</sub> COOH	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HTeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

*Бескислородные кислоты*

H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te	HF
HS <sup>-</sup>	HSe <sup>-</sup>	HTe <sup>-</sup>	HCN

**Основания** – это электролиты, которые при диссоциации поставляют в водный раствор гидроксид-ионы и никаких других отрицательных ионов не образуют:

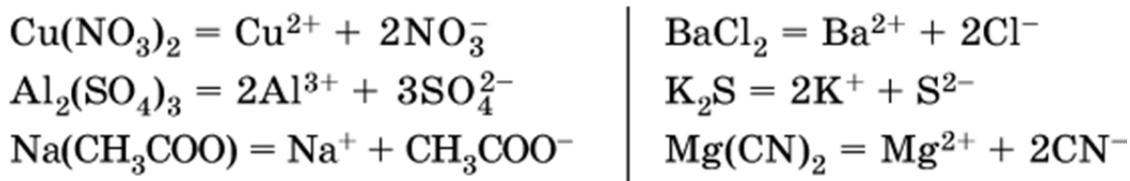


Диссоциация **малорастворимых** оснований Mg(OH)<sub>2</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub> и других практического значения не имеет.

К **сильным** основаниям (**щелочам**) относятся NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и некоторые другие.

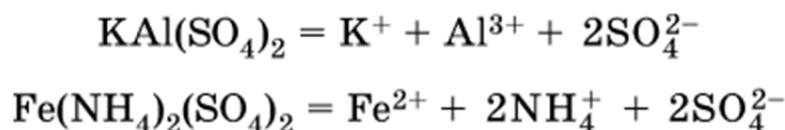
Самым известным слабым основанием является гидрат аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Средние соли** – это электролиты, которые при диссоциации поставляют в водный раствор любые катионы, кроме  $\text{H}^+$ , и любые анионы, кроме  $\text{OH}^-$ :



Речь идет только о хорошо растворимых солях. Диссоциация **малорастворимых** и практически **нерастворимых** солей значения не имеет.

Аналогично диссоциируют **двойные соли**:



**Кислые соли** (большинство из них растворимы в воде) диссоциируют полностью по типу средних солей:

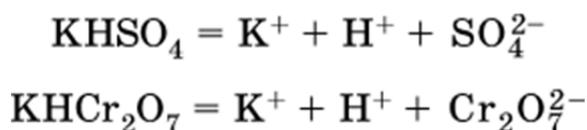


Образующиеся гидроанионы подвергаются, в свою очередь, воздействию воды:

а) если гидроанион принадлежит **сильной** кислоте, то он сам диссоциирует также полностью:

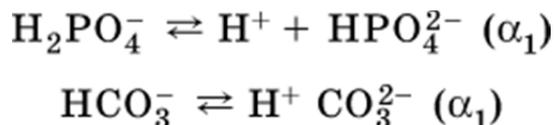


и полное уравнение диссоциации запишется в виде:

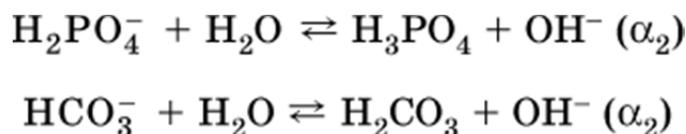


(растворы таких солей обязательно будут кислыми, как и растворы соответствующих кислот);

б) если гидроанион принадлежит **слабой** кислоте, то его поведение в воде двойственно – либо неполная диссоциация по типу слабой кислоты:



либо взаимодействие с водой (называемое обратимым гидролизом):



При  $\alpha_1 > \alpha_2$  преобладает диссоциация (и раствор соли будет кислым), а при  $\alpha_1 < \alpha_2$  – гидролиз (и раствор соли будет щелочным). Так, кислыми будут растворы солей с анионами  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HSeO}_3^-$ , растворы солей с другими анионами (их большинство) будут щелочными. Другими словами, название «кислые» для солей с большинством гидроанионов не предполагает, что эти анионы будут вести себя в растворе как кислоты (гидролиз гидроанионов и расчет отношения между  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  изучаются только в высшей школе).

**Оснóвные** соли  $\text{MgCl}(\text{OH})$ ,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  и другие в своем большинстве практически нерастворимы в воде, и обсуждать их поведение в водном растворе невозможно.

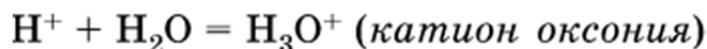
### 13.3. Диссоциация воды. Среда растворов

Сама вода – это *очень слабый* электролит:



Концентрации катиона  $\text{H}^+$  и аниона  $\text{OH}^-$  в чистой воде весьма малы и составляют  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л при  $25^\circ\text{C}$ .

Катион водорода  $\text{H}^+$  представляет собой простейшее ядро – протон  $p^+$  (электронная оболочка катиона  $\text{H}^+$  – пустая,  $1s^0$ ). У свободного протона велики подвижность и проникающая способность, в окружении полярных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  он не может оставаться свободным. Протон тут же присоединяется к молекуле воды:



В дальнейшем для простоты оставляется запись  $\text{H}^+$  (но подразумевается  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

В воде содержание ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  одинаково; в водных растворах кислот появляется избыток ионов  $\text{H}^+$ , в водных растворах щелочей – избыток ионов  $\text{OH}^-$  (за счет диссоциации кислот и оснований).

Типы среды водных растворов:

**нейтральная** —  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

**кислотная** —  $c(\text{H}^+) \gg c(\text{OH}^-)$

**щелочная** —  $c(\text{H}^+) \ll c(\text{OH}^-)$

Содержание  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в водных растворах обычно выражают через **водородный показатель** рН (читается пэ-аш) и аналогичный ему **гидроксильный показатель** рОН:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

Для воды при комнатной температуре имеем:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg (1 \cdot 10^{-7}) = 7$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg (1 \cdot 10^{-7}) = 7$$

следовательно, в чистой воде:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Это равенство справедливо и для водных растворов:

<b>нейтральный раствор</b>	$pH = 7,$	$pOH = 14 - pH = 7$
<b>кислый раствор</b>	$pH < 7,$	$pOH = 14 - pH > 7$
<b>щелочной раствор</b>	$pH > 7,$	$pOH = 14 - pH < 7$

Практическая шкала pH отвечает интервалу 1–13 (разбавленные растворы кислот и оснований):

*кислотная среда*

$$pH = 1—6, c(H^+) = 1 \cdot 10^{-1} — 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

*щелочная среда*

$$pH = 8—13, c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В практически нейтральной среде с  $pH = 6-7$  и  $pH = 7-8$  концентрация  $H^+$  и  $OH^-$  очень мала ( $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л) и почти равна концентрации этих ионов в чистой воде. Такие растворы кислот и оснований считаются **предельно** разбавленными (содержат очень мало вещества).

Для практического установления типа среды водных растворов служат *индикаторы* – вещества, которые окрашивают в характерный цвет нейтральные, кислые и/или щелочные растворы.

Распространенные в лаборатории индикаторы – это лакмус, метилоранж и фенолфталеин.

Метилоранж (индикатор на кислотную среду) становится **розовым** в сильнокислом растворе (табл. 16), фенолфталеин (индикатор на щелочную среду) – малиновым в сильнощелочном растворе, а лакмус используется во всех средах.

Т а б л и ц а 16

Индикатор	Среда	Цвет
Лакмус	Вода Кислота Щелочь	Фиолетовый Красный Синий
Метилоранж	Вода Кислота	Оранжевый Розовый
Фенолфталеин	Вода Щелочь	Бесцветный Малиновый

### 13.4. Реакции ионного обмена

В разбавленных растворах электролитов (кислот, оснований, солей) химические реакции протекают обычно при участии **ионов**. При этом все элементы реагентов могут сохранять свои степени окисления (*обменные реакции*) или изменять их (*окислительно-восстановительные реакции*). Примеры, приводимые далее, относятся к обменным реакциям (о протекании окислительно-восстановительных реакций см. разд. 14).

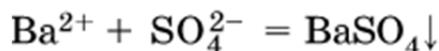
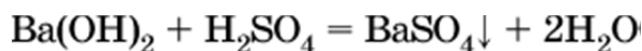
В соответствии с *правилом Бертолле*, **ионные реакции протекают практически необратимо, если образуются твердые малорастворимые вещества** (они выпадают в осадок), **легколетучие вещества** (они выделяются в виде газов) или **растворимые вещества – слабые электролиты** (в том числе и вода). Ионные реакции изображаются системой уравнений

– молекулярным, полным и кратким ионным. Ниже полные ионные уравнения опущены (читателю предлагается составить их самому).

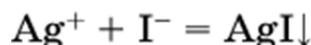
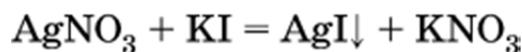
При написании уравнений ионных реакций надо обязательно руководствоваться таблицей растворимости (см. табл. 8).

Примеры реакций с выпадением осадков:

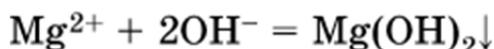
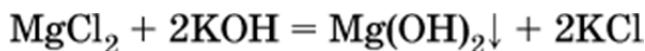
а)



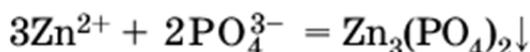
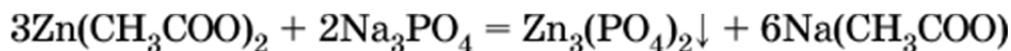
б)



в)



г)

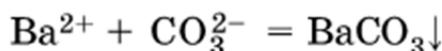
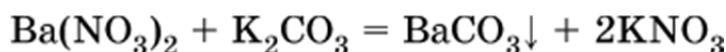


**Внимание!** Указанные в таблице растворимости (см. табл. 15) малорастворимые («м») и практически нерастворимые («н») соли выпадают в осадок именно в том виде, как они представлены в таблице ( $\text{CaF}_2\downarrow$ ,  $\text{PbI}_2\downarrow$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$ ,  $\text{AlPO}_4\downarrow$  и т. д.).

В табл. 15 не указаны *карбонаты* – средние соли с анионом  $\text{CO}_3^{2-}$ . Следует иметь в виду, что:

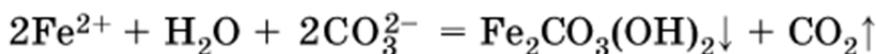
1)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворимы в воде;

2)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  практически нерастворимы в воде и выпадают в осадок как таковые, например:

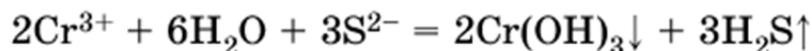
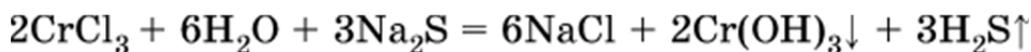


3) соли остальных катионов, такие как  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$  и другие, хотя и нерастворимы в воде, но не осаждаются из водного раствора при проведении ионных реакций (т. е. их нельзя получить этим способом).

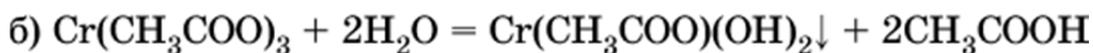
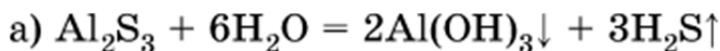
Например, карбонат железа (II)  $\text{FeCO}_3$ , полученный «сухим путем» или взятый в виде минерала *сидерит*, при внесении в воду осаждается без видимого взаимодействия. Однако при попытке его получения по обменной реакции в растворе между  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  выпадает осадок основной соли (приведен условный состав, на практике состав более сложный) и выделяется углекислый газ:



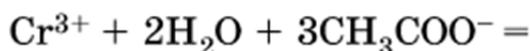
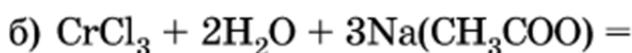
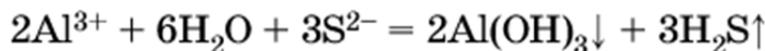
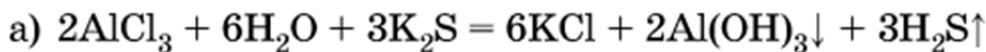
Аналогично  $\text{FeCO}_3$ , *сульфид* хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  (нерастворимый в воде) не осаждается из раствора:



В табл. 15 не указаны также соли, которые **разлагаются** водой – *сульфид* алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$  (а также  $\text{BeS}$ ) и *ацетат* хрома (III)  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ :

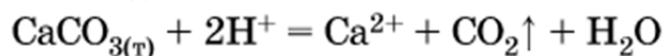
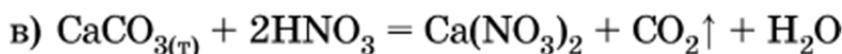
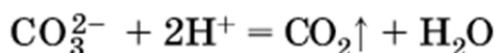
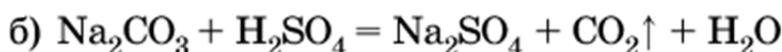
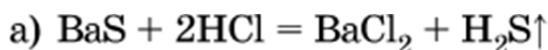


Следовательно, эти соли также нельзя получить по обменной реакции в растворе:

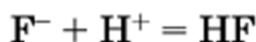
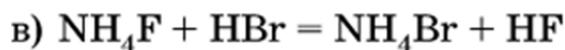
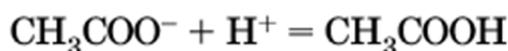
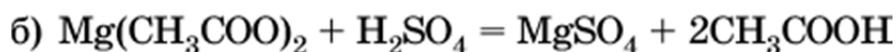
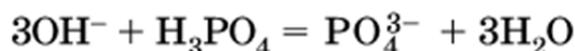
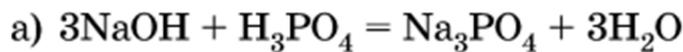


(в последней реакции состав осадка более сложный; подробнее такие реакции изучают в высшей школе).

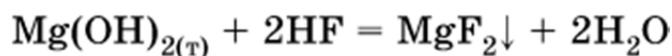
**Примеры** реакций с выделением газов:



**Примеры** реакций с образованием слабых электролитов:



Если реагенты и продукты обменной реакции не являются сильными электролитами, ионный вид уравнения отсутствует, например:



### 13.5. Гидролиз солей

**Гидролиз соли** – это взаимодействие ее ионов с водой, приводящее к появлению кислотной или щелочной среды, но не сопровождающееся образованием осадка или газа (ниже речь идет о средних солях).

Процесс гидролиза протекает только с участием **растворимых** солей и состоит из двух этапов:

1) *диссоциация* соли в растворе – **необратимая** реакция (степень диссоциации  $\alpha = 1$ , или 100 %);

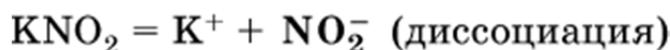
2) собственно *гидролиз*, т. е. взаимодействие ионов соли с водой, – **обратимая** реакция (степень гидролиза  $\alpha < 1$ , или 100 %).

Уравнения 1-го и 2-го этапов – первый из них необратим, второй обратим – складывать нельзя!

Отметим, что соли, образованные катионами **щелочей** и анионами **сильных** кислот, гидролизу не подвергаются, они лишь диссоциируют при растворении в воде. В растворах солей KCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и BaI<sub>2</sub> среда **нейтральная**.

В случае взаимодействия **аниона** растворенной соли с водой процесс называется *гидролизом соли по аниону*.

1)



2)

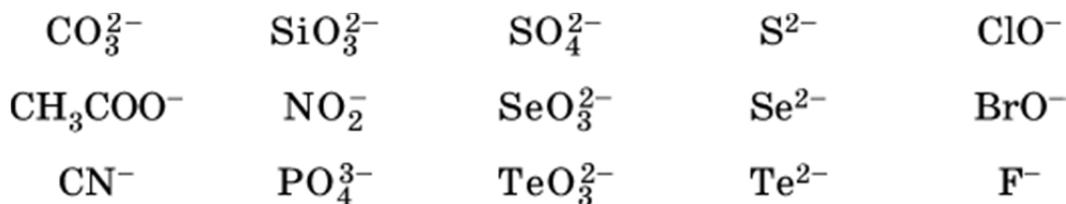


Диссоциация соли KNO<sub>2</sub> протекает полностью, гидролиз аниона NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – в очень малой степени (для 0,1М раствора – на 0,0014 %), но этого оказывается достаточно, чтобы раствор стал **щелочным** (среди продуктов гидролиза присутствует ион OH<sup>-</sup>), в нем pH = 8,14.

Гидролизу подвергаются анионы только **слабых** кислот (в данном примере – нитрит-ион NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, отвечающий слабой азотистой кислоте HNO<sub>2</sub>). Анион слабой кислоты притягивает к себе катион водорода, имеющийся в воде, и образует молекулу этой кислоты, а гидроксид-ион остается свободным:

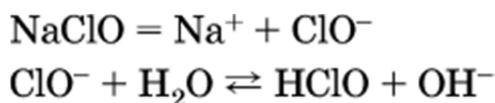


Список гидролизующихся анионов:

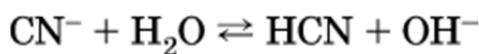


Примеры:

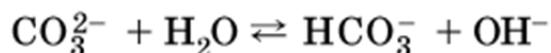
а)



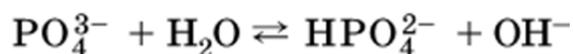
б)



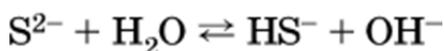
в)



г)



д)

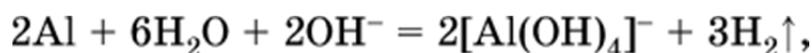


Обратите внимание, что в примерах (в – д) нельзя увеличивать число молекул воды и вместо гидроанионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ) писать формулы соответствующих кислот ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Гидролиз – обратимая реакция, и протекать «до конца» (до образования кислоты  $\text{H}_n\text{A}$ ) он не может.

Если бы такая неустойчивая кислота, как  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , образовалась в растворе своей соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то наблюдалось бы выделение из раствора газа  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ). Однако при растворении соды в воде образуется прозрачный раствор без газовой выделенной, что является свидетельством неполноты протекания гидролиза аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  с появлением в растворе только гидроаниона угольной кислоты  $\text{HCO}_3^-$ .

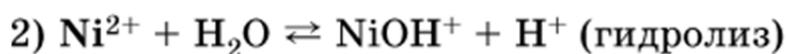
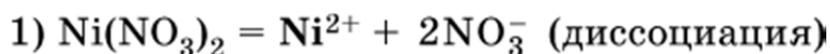
Степень гидролиза соли по аниону зависит от степени диссоциации продукта гидролиза – кислоты ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HCN}$ ) или ее гидроаниона ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ); **чем слабее кислота, тем выше степень гидролиза**. Например, ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{S}^{2-}$  подвергаются гидролизу в большей степени (в 0,1 М растворах ~ 5 %, 37 % и 58 % соответственно), чем ион  $\text{NO}_2^-$ , так как диссоциация  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  по 2-й ступени, а  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по 3-й ступени (т. е. диссоциация ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) протекает значительно меньше, чем диссоциация кислоты  $\text{HNO}_2$ . Поэтому растворы, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и  $\text{BaS}$  будут **сильнощелочными** (в чем легко убедиться по мылкости раствора соды на ощупь). Избыток ионов  $\text{OH}^-$  в растворе легко обнаружить индикатором или измерить специальными приборами (рН-метрами).

Если в концентрированный раствор сильно гидролизующейся по аниону соли, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , внести алюминий, то последний (вследствие амфотерности) прореагирует с  $\text{OH}^-$



и будет наблюдаться выделение водорода. Это – дополнительное доказательство протекания гидролиза иона  $\text{CO}_3^{2-}$  (ведь в раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  мы не добавляли щелочь  $\text{NaOH}$ !).

В случае взаимодействия **катиона** растворенной соли с водой процесс называется *гидролизом соли по катиону*:

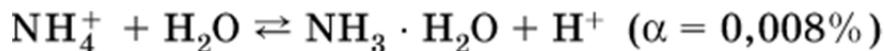


Диссоциация соли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  протекает полностью, гидролиз катиона  $\text{Ni}^{2+}$  – в очень малой степени (для 0,1 М раствора – на 0,001 %), но этого оказывается достаточно, чтобы раствор стал **кислым** (среди продуктов гидролиза присутствует ион  $\text{H}^+$ ), в нем  $\text{pH} = 5,96$ .

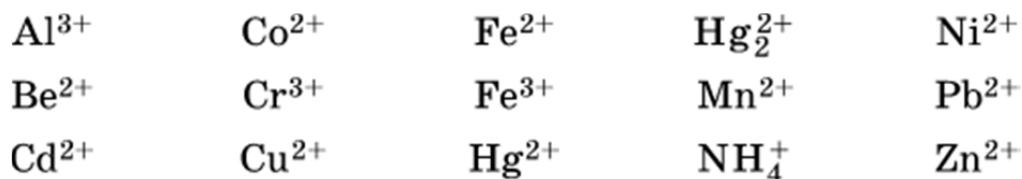
Гидролизу подвергаются катионы только малорастворимых основных и амфотерных гидроксидов и катион аммония  $\text{NH}_4^+$ . Гидролизуемый катион притягивает к себе анион  $\text{OH}^-$ , имеющийся в воде, и образует соответствующий гидроксокатион, а катион  $\text{H}^+$  остается свободным:



Катион аммония в этом случае образует слабое основание – гидрат аммиака:



Список гидролизующихся катионов:

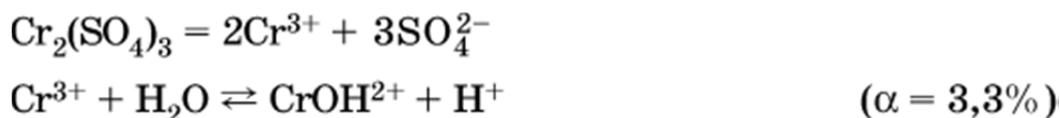


**Примеры:**

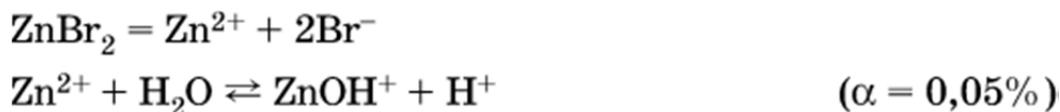
а)



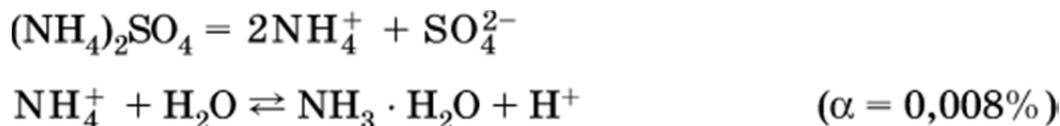
б)



в)



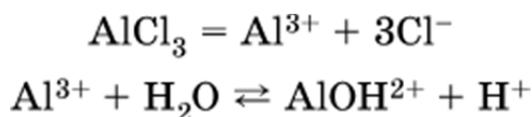
г)



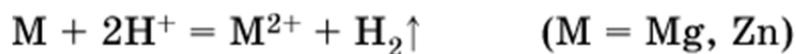
Обратите внимание, что в примерах (а – в) нельзя увеличивать число молекул воды и вместо гидроксокатионов  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$  писать формулы гидроксидов  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Если бы гидроксиды образовались, то из растворов солей  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{ZnBr}_2$  выпали бы осадки, чего не наблюдается (эти соли образуют прозрачные растворы).

Избыток катионов  $\text{H}^+$  легко обнаружить индикатором или измерить специальными приборами. Можно также

проделать такой опыт. В концентрированный раствор сильно гидролизующейся по катиону соли, например  $\text{AlCl}_3$ :



вносится магний или цинк. Последние прореагируют с  $\text{H}^+$ :



и будет наблюдаться выделение водорода. Этот опыт – дополнительное свидетельство протекания гидролиза катиона  $Al^{3+}$  (ведь в раствор  $AlCl_3$  мы не добавляли кислоту!).

### Примеры заданий частей А, В

1. Сильный электролит – это

- 1)  $C_6H_5OH$
- 2)  $CH_3COOH$
- 3)  $C_2H_4(OH)_2$
- 4)  $K(HCOO)$

2. Слабый электролит – это

- 1) иодоводород
- 2) фтороводород
- 3) сульфат аммония
- 4) гидроксид бария

3. В водном растворе из каждых 100 молекул образуется 100 катионов водорода для кислоты

- 1) угольной
- 2) азотистой
- 3) азотной
- 4) серной

4–7. В уравнении диссоциации слабой кислоты по всем возможным ступеням

4.  $H_3PO_4$
5.  $H_2SeO_3$
6.  $H_4SiO_4$
7.  $HF$

сумма коэффициентов равна

- 1) 3
- 2) 6
- 3) 9
- 4) 12

8–11. Для уравнений диссоциации в растворе двух щелочей набора

8.  $NaOH, Ba(OH)_2$
9.  $Sr(OH)_2, Ca(OH)_2$
10.  $KOH, LiOH$
11.  $CsOH, Ca(OH)_2$

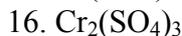
общая сумма коэффициентов составляет

- 1) 5
- 2) 6
- 3) 7
- 4) 8

12. В известковой воде содержится набор частиц

- 1)  $CaOH^+, Ca^{2+}, OH^-$
- 2)  $Ca^{2+}, OH^-, H_2O$
- 3)  $Ca^{2+}, H_2O, O^{2-}$
- 4)  $CaOH^+, O^{2-}, H^+$

13–16. При диссоциации одной формульной единицы соли



число образующихся ионов равно

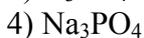
1) 2

2) 3

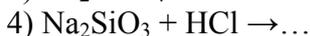
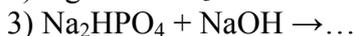
3) 4

4) 5

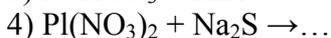
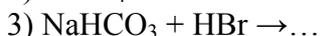
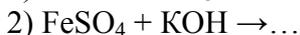
17. **Наибольшее** количество иона  $\text{PO}_4^{3-}$  можно обнаружить в растворе, содержащем 0,1 моль



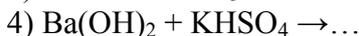
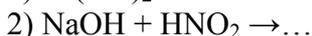
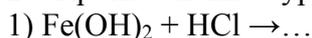
18. Реакция с выпадением осадка – это



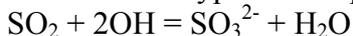
19. Реакция с выделением газа – это



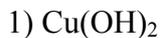
20. Краткое ионное уравнение  $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$  отвечает взаимодействию



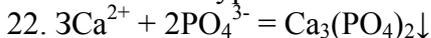
21. В ионном уравнении реакции



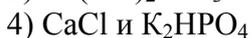
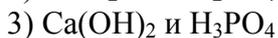
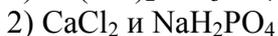
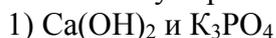
ион  $\text{OH}^-$  может отвечать реагенту



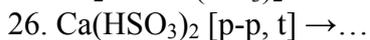
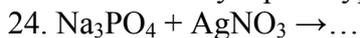
22–23. Ионное уравнение



соответствует реакции между



24–27. В молекулярном уравнении реакции



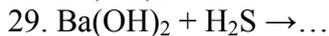
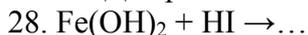
1) 4

2) 5

3) 7

4) 8

28–29. Для реакции полной нейтрализации



сумма коэффициентов в полном ионном уравнении составляет

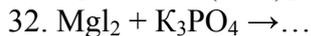
1) 6

2) 8

3) 10

4) 12

30–33. В кратком ионном уравнении реакции



сумма коэффициентов равна

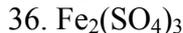
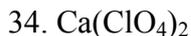
1) 3

2) 4

3) 5

4) 6

34–36. В водном растворе соли



образуется среда

1) кислотная

2) нейтральная

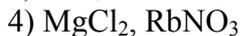
3) щелочная

4) любая

37. Концентрация гидроксид-иона увеличивается после растворения в воде соли



38. Нейтральная среда будет в конечном растворе после смешивания растворов исходных солей в наборах



39. Установите соответствие между солью и ее способностью к гидролизу.

**СОЛЬ**

- А) нитрит аммония
- Б) ацетат натрия
- В) иодид лития
- Г) сульфат цинка(II)

**ГИДРОЛИЗ**

- 1) по катиону
- 2) по аниону
- 3) по катиону и аниону
- 4) отсутствует

40. Установите соответствие между солью и средой раствора.

**СОЛЬ**

- А) сульфид бария
- Б) сульфат железа(II)
- В) ортофосфат калия
- Г) бромид стронция

**СРЕДА**

- 1) кислотная
- 2) нейтральная
- 3) щелочная
- 4) может быть любой

41. Установите соответствие между солью и концентрацией катиона водорода после растворения соли в воде.

**СОЛЬ**

- А) нитрат кадмия(II)
- Б) сульфид лития
- В) сульфат аммония
- Г) иодид рубидия

**КОНЦЕНТРАЦИЯ**

- 1) не изменится
- 2) может быть любой
- 3) уменьшится
- 4) увеличится

## Ответы

---

1. 4. 2. 2. 3. 3. 4. 3. 5. 2. 6. 4. 7. 1. 8. 3. 9. 4. 10. 2. 11. 3. 12. 2. 13. 1. 14. 2. 15. 3. 16. 4. 17. 4.  
18. 4. 19. 3. 20. 3. 21. 3. 22. 1. 23. 4. 24. 4. 25. 2. 26. 1. 27. 3. 28. 3. 29. 2. 30. 3. 31. 1. 32. 4. 33. 2. 34.  
2. 35. 3. 36. 1. 37. 3. 38. 3, 4. 39. А-3, Б-2, В-4, Г-1. 40. А-3, Б-1, В-3, Г-2. 41. А-4, Б-3, В-4, Г-1.