Лекція
Розчини

- Електролітична дисоціація
- Іонний добуток води. Водневий показник середовища
- Гідроліз солей
- Добуток розчинності
- Реакції обміну у розчинах електролітів

Електролітична дисоціація

- ступінь дисоціації
- константа дисоціації
- сильні і слабки електроліти

Електролітична дисоціація

- процес розпаду молекул або кристалів на іони при розчиненні або плавленні речовини:

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

- Теорія створена С.Арреніусом і

В. Оствальдом у 1883 р.

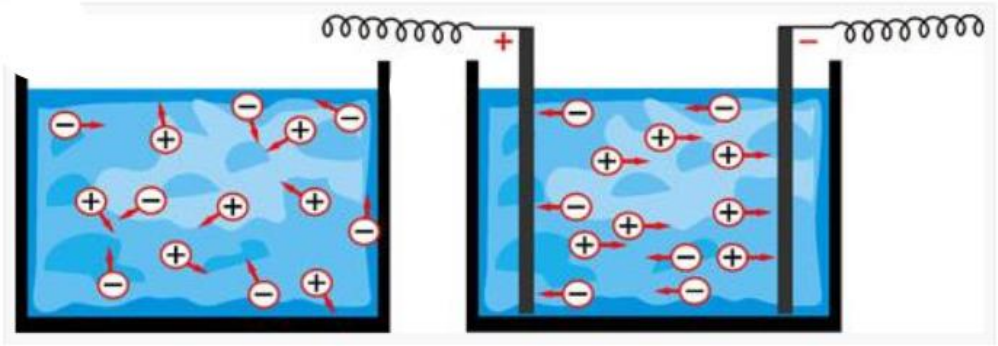


Вильгельм Фридрих Оствальд
1853 – 1932

Речовини, розчини та розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами

Це розчини:

- ***лугів***
- ***солей***
- ***неорганічних кислот у во***
- ***розчини де-яких солей в органічних розчинниках***



$$K^+A^- = K^+ + A^-$$

Катіон Аніон

Електролітична дисоціація



Іван Олексійович Каблуков
(1857 – 1942)



Володимир Олександрович
Кістяковський (1865 – 1952)

- Хімики І.О. Каблуков і В.О. Кістяковський на основі хімічної теорії розчинів Д.І. Менделєєва довели, що електроліт дисоціює в результаті взаємодії з водою.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

1. Електроліти при розчиненні у воді дисоціюють на іони

$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

2. Іоны бувають:

- прості Na^+, Mg^{2+}
- складні NO_3^-, PO_4^{3-}
- забарвлені MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$
- безбарвні SO_4^{2-}

3. Властивості іонів відрізняються від властивостей простих речовин

$Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$

$Na^+ + H_2O \rightarrow$

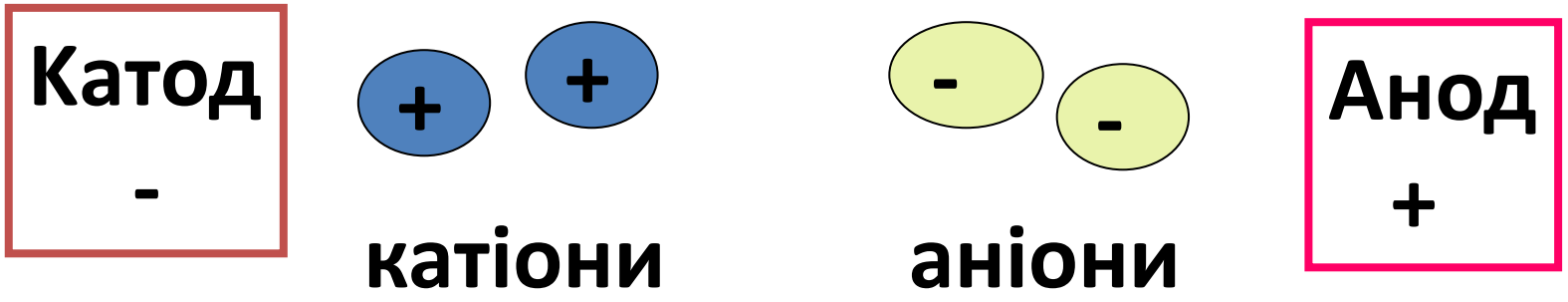
4. Іони більш стійкі, ніж атоми

Na: [Ne]$3s^1$

Na^+: [Ne]

5. Розчин електронейтральний, оскільки сума усіх позитивних зарядів дорівнює сумі усіх негативних.

6. Під дією струму:



- Класична теорія електролітичної дисоціації ґрунтується на припущенні про неповну дисоціацію розчиненої речовини, яка характеризується ступенем дисоціації α:

$$\alpha = N_i/N,$$

N і N_i – число розчинених й іонізованих молекул відповідно.

- для кількості речовини ($n = N/N_A$)

$$\alpha = n_i/n$$

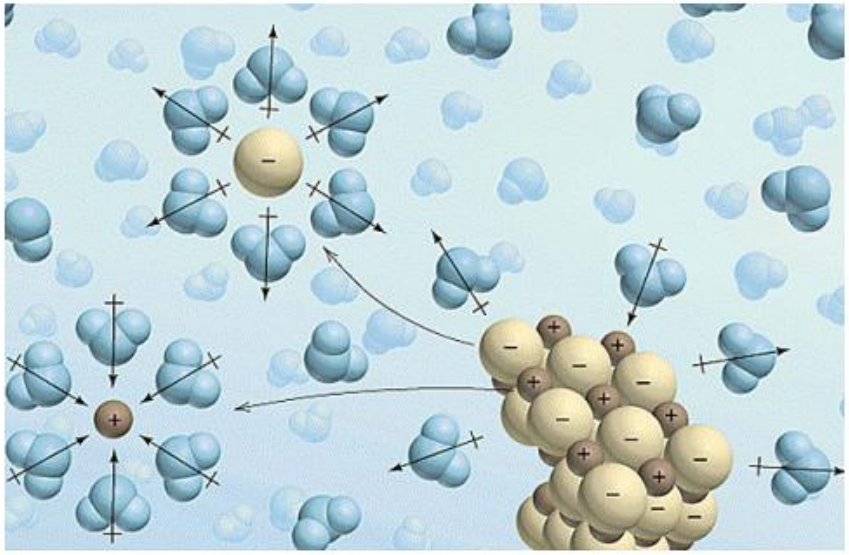
- для молярної концентрації ($c = n/V$)

$$\alpha = c_i/c$$

- Концентрацію іонів у розчині розраховують як:

$$c_i = \alpha c.$$

Залежність сили електроліту від ступеня дисоціації



- Сильні $\alpha > 30\%$
- Середні $3\% < \alpha < 30\%$
- Слабкі $\alpha < 3\%$


Електроліти
СИЛЬНІ
У розчині речовина повністю або майже повністю дисоціює на йони
СЛАБКІ
У розчині речовина дисоціює частково, певна її частка існує у вигляді молекул
Кислоти
Сульфатна H_2SO_4, нітратна HNO_3, хлоридна HCl, бромідна HBr, йодидна HI
Основи
Гідроксиди лужних і лужноземельних елементів NaOH, $Ba(OH)_2$ тощо
Кислоти
Більшість кислот: сульфідна H_2S, карбонатна H_2CO_3, оцтова CH_3COOH тощо
Основи
Водний розчин амоніаку NH_3, нерозчинні основи
Солі
Більшість розчинних солей
Солі
Нерозчинні солі та деякі розчинні, наприклад меркурій(II) хлорид $HgCl_2$

Ступінь дисоціації

- Якщо α=1 процес дисоціації необоротний і електроліт вважають сильним.
- Усі розчинні солі – сильні електроліти.
- Сильні кислоти й основи

Кислоти		Основи – гідроксиди	
Хлоридна	HCl	Натрію	NaOH
Бромідна	HBr	Калію	KOH
Йодідна	HI	Рубідію	RbOH
Нітратна (V)	HNO_3	Цезію	CsOH
Хлоратна (VII)	$HClO_4$	Барію	$Ba(OH)_2$
Сульфатна (VI)	H_2SO_4	Стронцію	$Sr(OH)_2$

Оборотна дисоціація слабких електролітів

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$,

$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$.

- За законом діючих мас константа рівноваги процесу дисоціації – константа дисоціації K_d розраховується як

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]};\ K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]}.$$

Закон розведення Оствальда

- Встановлює зв’язок ступеня і константи дисоціації слабкого електроліту.
- Якщо концентрація розчину електроліту *c*, ступінь дисоціації α.

$$NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$c - \alpha c \qquad \alpha c \qquad \alpha c$$

константу дисоціації розраховують як

$$K_a = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)};\ \text{якщо}\ \alpha << 1, (1-\alpha) \to 1\ \text{и}\ K_a \approx \alpha^2 c$$

$$\text{тоді ступінь дисоціації}: \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

Закон розведення Оствальда

Ступінь дисоціації слабкого електроліту залежить від розведення розчину (1/*c*).

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

- Ступінь дисоціації зростає зі зменшенням концентрації розчиненої речовини (розведенням розчину).

Фактори, що впливають на ступінь електролітичної дисоціації

1. **Природа розчиненої речовини**

   Добре дисоціюють молекули з йонним зв’язком (NaCl) та полярні молекули

2. **Природа розчинника**

   Чим полярнішим є розчинник, тим краще розпадаються молекули розчиненої речовини

3. **Температура**

   Зі зростанням T значення α збільшується

   $AB \Leftrightarrow A^+ + B^-, \quad \Delta H > 0$ (ендо-)

4. **Концентрація розчину**

При зменшенні C значення α росте (при розбавленні)

($\alpha \to 1$, коли $V \to \infty$)

5. **Введення одноіменного іона у розчин пригнічує дисоціацію**

$NH_3 \cdot H_2O \Leftrightarrow NH^{4+} + OH$ $+ NH_4Cl$

$\Leftarrow NH_4^+$

6. **При зв'язуванні іонів дисоціація підсилюється**

$H_2S \Leftrightarrow 2H^+ + S^{2-}$

$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS\downarrow$

Слабкі електроліти

- Чим менше константа и ступінь дисоціації, тим слабше електроліт.

речовина	формула	K_d	$pK=-\lg K_d$
Фторидна кислота	HF	$10^{-3.2}$	3.2
Етанова кислота	CH_3COOH	$10^{-6.3}$	6.3
Гідрокарбонат−іон	HCO_3^-	$10^{-10.3}$	10.3
Розчин амоніаку	$NH_3 \cdot H_2O$	$10^{-4.7}$	4.7

Розширення понять «кислота» і «основа»

- Речовини при розчиненні у воді виявляють донорні (основні) або акцепторні (кислотні) властивості:

$$H_2O + HCl \leftrightarrow H_3O^+ + Cl^-;$$

донор акцептор

$$H_2O + NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

акцептор донор

- Кислота при розчиненні підвищує концентрацію катіонів за рахунок протонування молекул розчинника.
- Основа при розчиненні у воді підвищує концентрацію аніонів за рахунок депротонування молекул розчинника.

Дисоціація кислот, лугів та солей

Кислоти, сполуки що дисоціюють у водних розчинах з утворенням катіона водню

- $HCl = H^+ + Cl^-$

Луги, сполуки що дисоціюють у водних розчинах з утворенням гідроксид-іона

- $NaOH = Na^+ + OH^-$

Солі, сполуки що дисоціюють у водних розчинах з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку

- $NaCl = Na^+ + Cl^-$

Іонний добуток води

- Питома електрична провідність чистої води 0.055 мкСм·см$^{-1}$. Умовна дисоціація води:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ \cdot OH^-$$

- Константа рівноваги K_c:

$$K_c = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = 1.8\cdot10^{-16}$$

Рівноважну концентрацію води можна вважати сталою

$[H_2O] = m(H_2O)/M(H_2O) = 1000/18 = 55.5$ моль/дм^3,

$$K_c \cdot [H_2O] = K_W$$

$$K_W = [H^+]\cdot[OH^-] = 1.0\cdot10^{-14}\ (25\ °C)$$

K_W – іонний добуток води

Іонний добуток води

- Іонний добуток води для всіх водних розчинів при даній температурі є величиною постійною.
- У розчині може змінюватися концентрація OH^- або H^+ іонів, але добуток $[H^+]\cdot[OH^-]$ залишається незмінним.
- У нейтральному середовищі немає надлишку будь-якого виду іонів:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

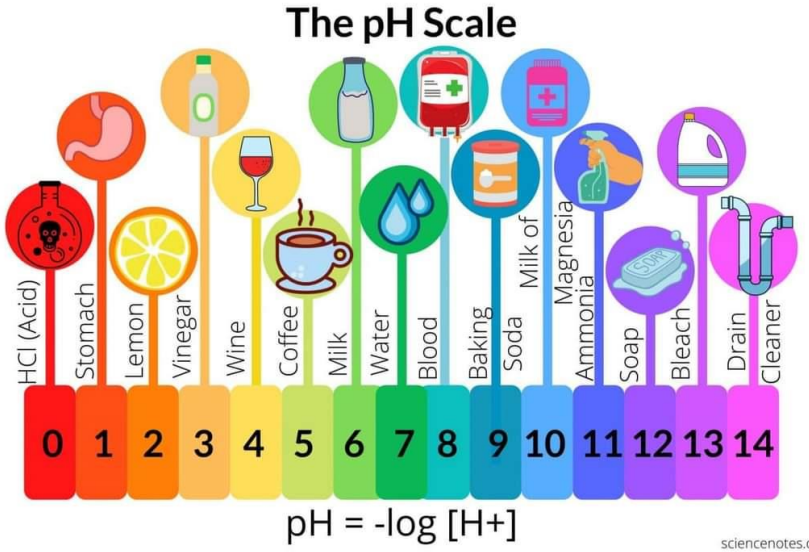
- У кислому середовищі – надлишок H^+
- У лужному – надлишок OH^-

Водневий показник середовища pH

- Для характеристики середовища використовують міру активності іонів H^+ у розчині – водневий показник pH:

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





Гідроксидний показник середовища pOH

- міра активності іонів OH^- у розчині – гідроксидний показник pOH:

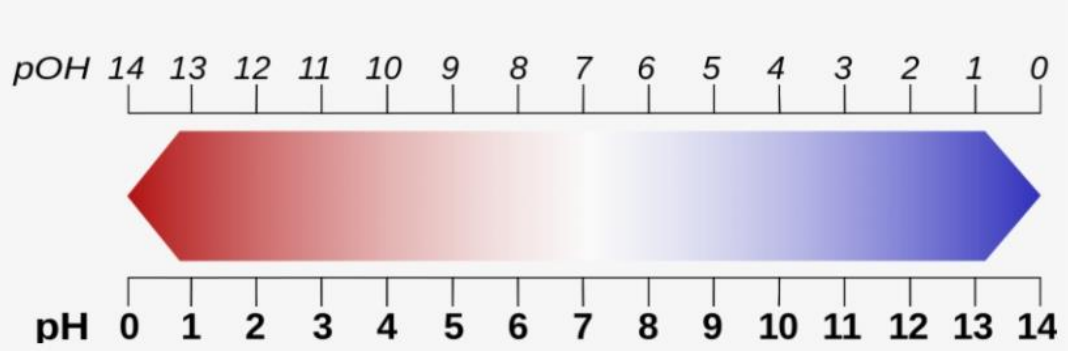
$$pOH = -\lg c(OH^-)$$

$$pH + pOH = 14$$

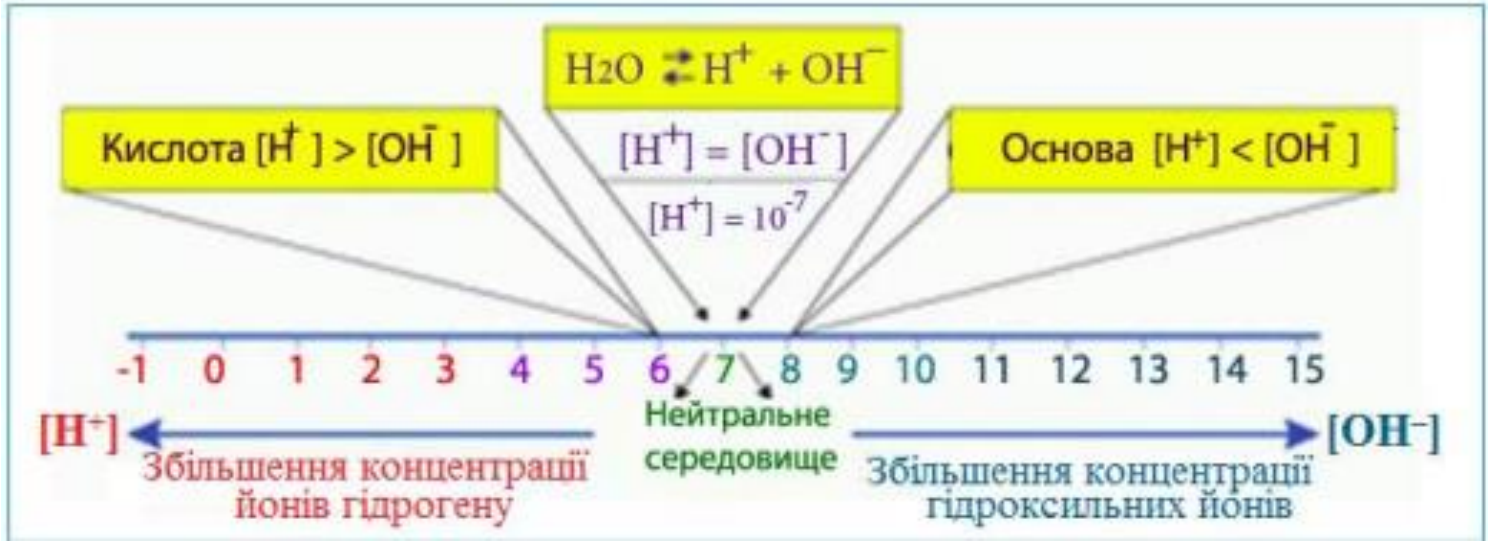
- У нейтральному середовищі

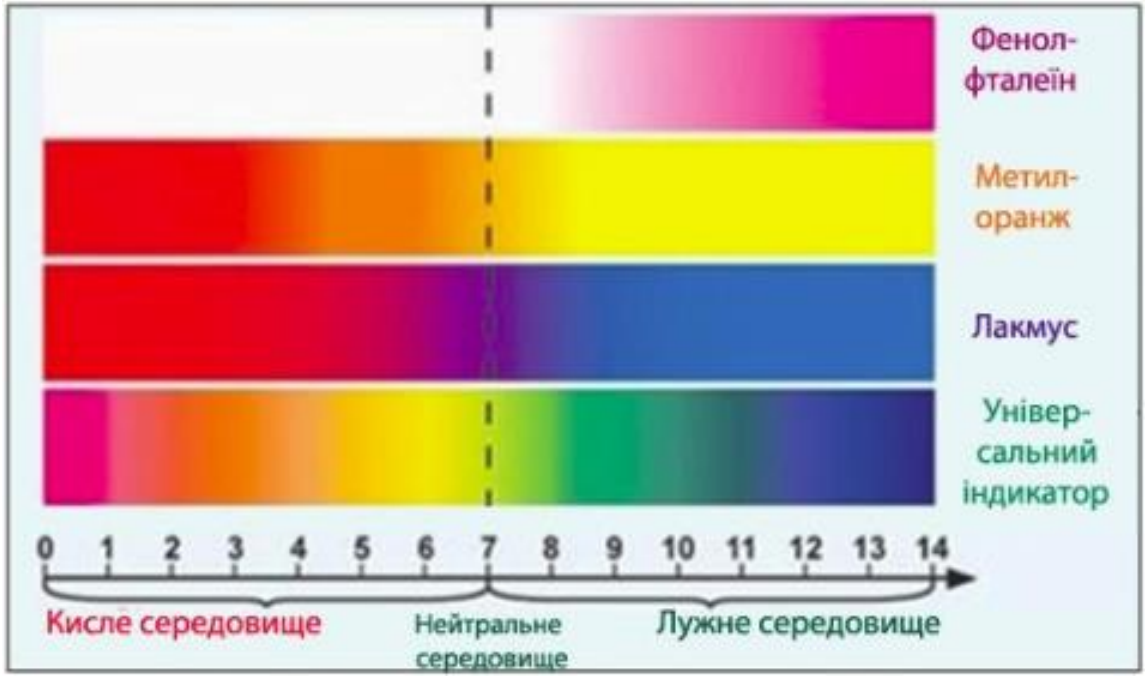
$$pH = pOH = 7.0.$$

- У лужному pH > 7, pOH < 7;
- У кислому pH < 7, pOH > 7.



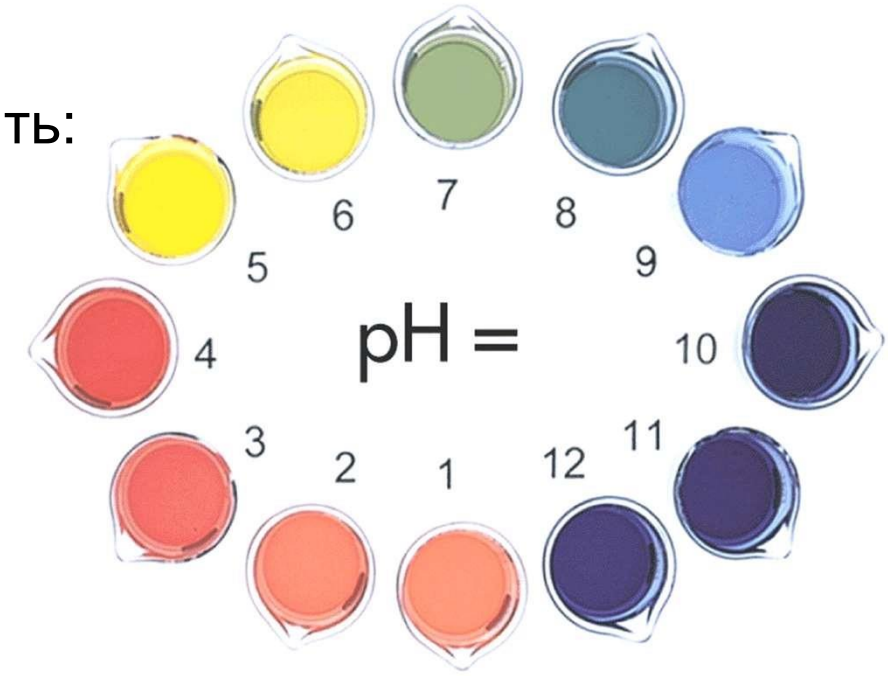
Способи контролю pH





Універсальний індикатор

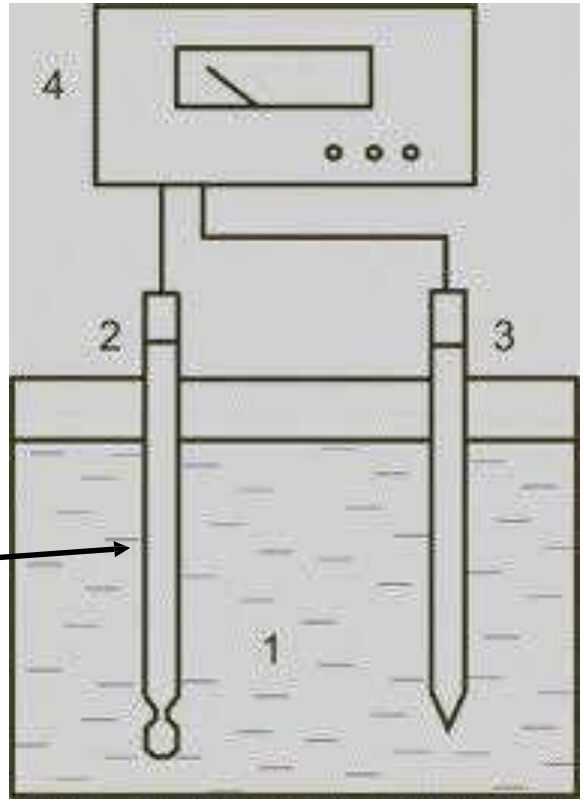
- До складу *універсального індикатору* (за Богеном) входять:
- фенолфталеїн – 0.2 г;
- метиловий червоний – 0.4 г;
- диметиламіназобензол – 0.6 г;
- бромтимоловий синій – 0.8 г;
- тимоловий синій – 1.0 г.



Суміш індикаторів розчиняють у 1 л спирту і додають NaOH до появи жовтого кольору.

Способи контролю pH





Реакції обміну в розчинах електролітів

- гідроліз солей
- добуток розчинності

Хімічні реакції

без зміни ступеня окиснення

реакції обмінного типу

зі зміною ступеня окиснення

окисно-відновні реакції

- обміну

$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$

- гідроліза

$Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH$

- розкладу

$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$

- сполучення

$NH_3 + HCl = NH_4Cl$

Всі реакції, які протікають у водних розчинах електролітів – це реакції між іонами, тобто ІОННІ РЕАКЦІЇ

Обмінні рекції у водних розчинах протікають до кінця (**необоротно**), якщо утворюється:

1) **осад**

$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$

2) **газ**

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$

3) **вода (H_2O)**

$HCl + KOH = KCl + H_2O$

4) **комплексна сполука**

$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$

При складанні іонних рівнянь

осади (↓)
гази (↑)
воду H_2O
комплексну частинку $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

записуємо однією формулою.

ПРИКЛАД

1) Молекулярне рівняння:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

Білий осад

2) Повне іонне рівняння:

$$2Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- = BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$$

3) Скорочене іонне рівняння:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$$

Гідроліз солей

- Гідроліз – оборотна хімічна реакція взаємодії солей з водою, в результаті якої змінюється pH розчину.
- Солі, утворені катіоном сильної основи і аніоном сильної кислоти, гідролізу не піддаються: NaCl, KNO_3, $Ba(ClO_4)_2$, Cs_2SO_4

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-,$$

сильн сильн

pH = 7 середовище нейтральне

- Причиною гідролізу є наявність у розчині іона слабкого електроліту.

Гідроліз солей

- Соль, утворена аніоном слабкої кислоти і катіоном сильної основи (K_3PO_4, BaS, $NaNO_2$, Rb_2SO_3…), піддається гідролізу по аніону з утворенням кислої солі і вільного лугу.

1. дисоціація: $Na_2CO_3 \rightarrow 2\ Na^+ + CO_3^{2-}$

сильн слаб

2. гідроліз за I ступенем:

$CO_3^{2-} + H^+OH^- \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$ лужне середовище

Молекулярне рівняння:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH$$

pH > 7

Гідроліз солей

- Соль, утворена аніоном сильної кислоти і катіоном слабкої основи ($CuSO_4$, $CaCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, NH_4Br…), піддається гідролізу за катіоном з утворенням основної солі і вільної кислоти.

1. дисоціація: $CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$

слаб сильн

2. гідроліз за I ступенем:

$Cu^{2+} + OH^- + H^+ \leftrightarrow CuOH^+ + H^+$ кисле середовище

Молекулярне рівняння:

$$CuCl_2 + H_2O \rightarrow CuOHCl + HCl$$

$$pH < 7$$

Гідроліз солей

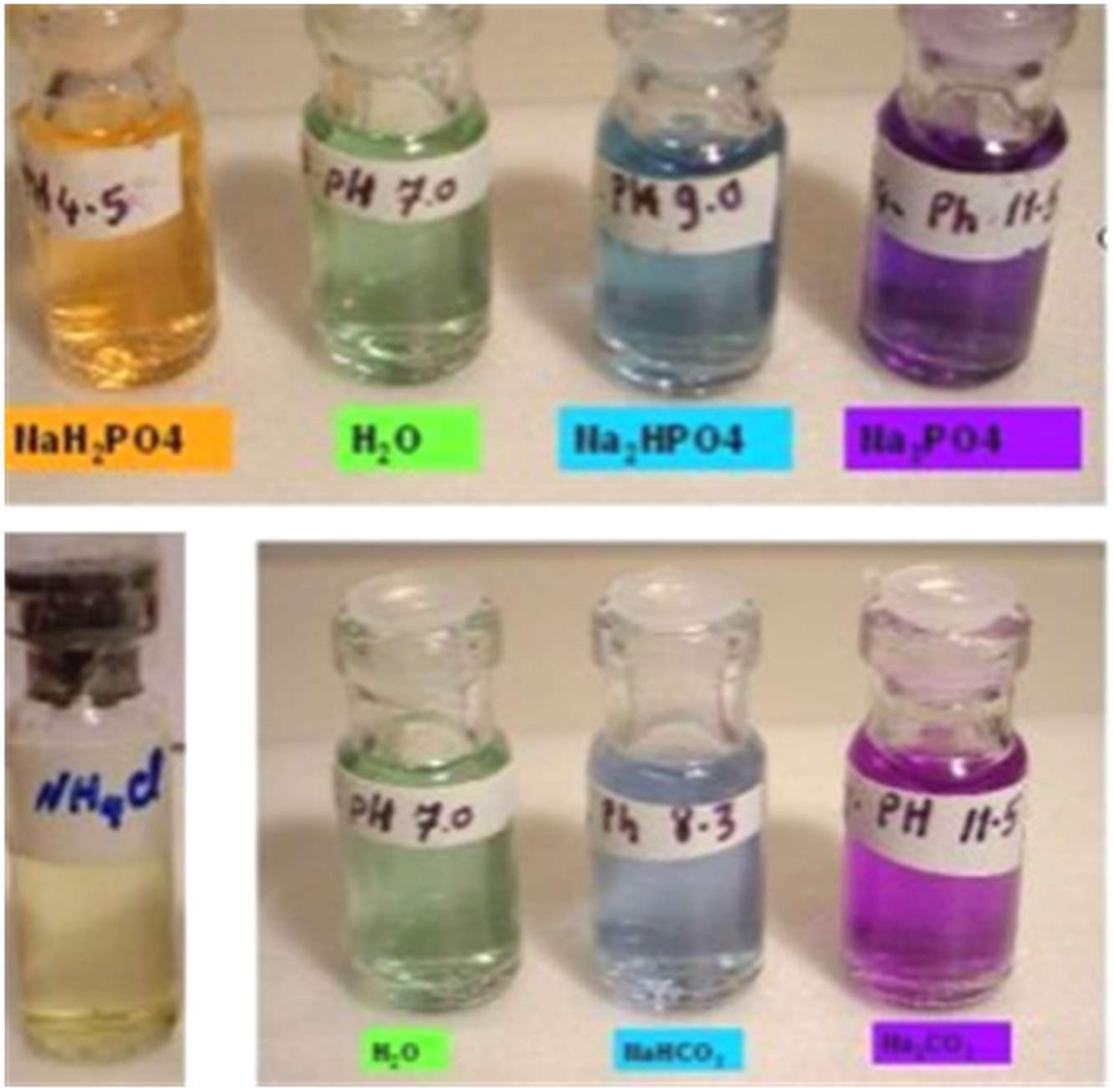
- Соль, утворена аніоном слабкої кислоти і катіоном слабкої основи (NH_4NO_2, CaS, $Pb(CH_3COO)_2$,…), піддаються гідролізу за катіоном і аніоном з утворенням слабких електролітів:

$$NH_4CH_3COO \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow NH_4OH + CH_3COOH$$

pH≈7, оскільки $pK_a \approx pK_b = 1.78 \cdot 10^{-5}$

Гідроліз, як правило, відбувається за І ступенем



Приклади ступінчастого гідролізу

1. Дисоціація :

$$NaH_2PO_4 \leftrightarrow Na^+ + H^+ + HPO_4^{2-} \quad pH\ 4 \quad 5$$

2. Дисоціація : $Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2-}$

I ступінь гідролізу :

$$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4^- + OH^- \quad pH\ 9$$

3. Дисоціація : $Na_3PO_4 \rightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$

I ступінь гідролізу :

$$PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$$

II ступінь гідролізу :

$$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4^- + OH^- \quad pH\ 11.5$$

Приклади ступінчастого гідролізу

Дисоціація :

$$FeCl_3 \leftrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$$

I ступінь гідролізу :

$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$$

II ступінь гідролізу :

$$FeOH^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$$

Молекулярне рівняння :

$$FeCl_3 + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2Cl + 2H^+$$

$$pH\ 2-3$$

Na_2CO_3 - сіль утворена сильною основою (NaOH) та слабкою двоосновною кислотою (H_2CO_3)

$CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$ — 1ий ступінь

$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$ — 2ий ступінь

$Na_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH$

$NaHCO_3 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 + NaOH$

В молекулярній формі

Рівновагу буде зміщено вліво і гідроліз йде переважно за 1им ступенем

$AlCl_3$ - сіль утворена сильною кислотою (HCl) та слабкою трикислотною основою

$$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+$$ 1ий ступінь

$$AlOH^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$$ 2ий ступінь

$$Al(OH)_2^+ + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+$$ 3ій ступінь

$$AlCl_3 + H_2O \Leftrightarrow AlOHCl_2 + HCl$$

В молекулярній формі

~~$$AlCl_3 + 3H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$~~

Сумісний (взаємний) гідроліз

Сумісний гідроліз протікає тоді, коли змішуються розчини двох солей протилежного типу.

Сумісний гідроліз завжди буває повним та необоротним

$CrCl_3$

$Cr^{3+} + H_2O \Leftrightarrow CrOH^{2+} + H^+$

$CrOH^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)_2^+ + H^+$

$Cr(OH)_2^+ + H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)_3 + H^+$

K_2S

$S^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HS^- + OH^-$

$HS^- + H_2O \Leftrightarrow H_2S + OH^-$

При зливанні двох розчинів іони H^+ та OH^- нейтралізуються, тому гідроліз йде за всіма ступенями та до кінця

$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \Leftrightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O \Leftrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2CO_3 + 6NaCl$$

H_2O $CO_2\uparrow$

Повний та необоротний гідроліз

~~Cr_2S_3~~

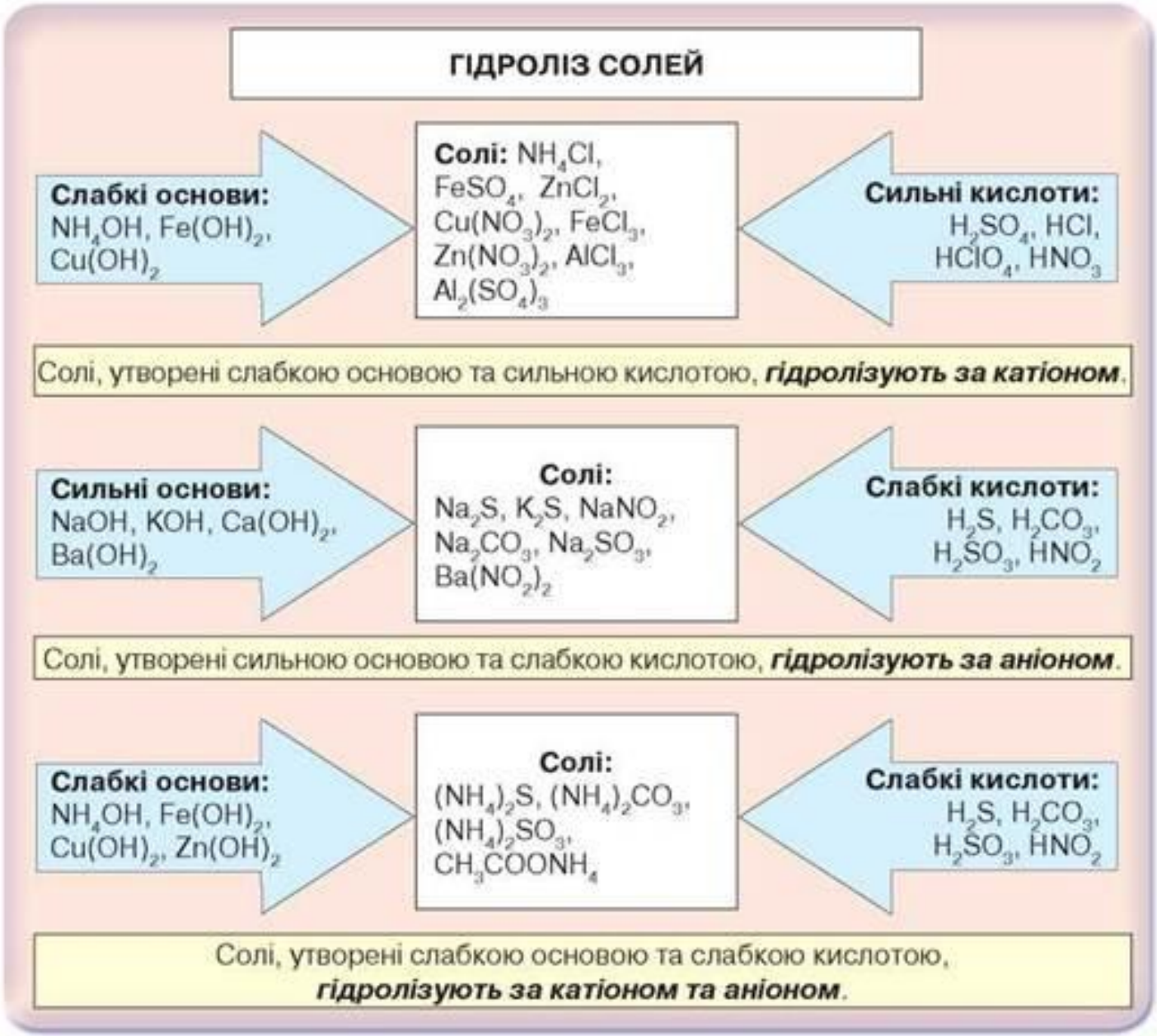
~~$Al_2(CO_3)_3$~~

~~$Fe_2(CO_3)_3$~~

и т.д.

$$2Al + 3S = Al_2S_3 \quad (T = 200C)$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$


ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ
Слабкі основи:
NH_4OH, $Fe(OH)_2$,
$Cu(OH)_2$
Солі: NH_4Cl,
$FeSO_4$, $ZnCl_2$,
$Cu(NO_3)_2$, $FeCl_3$,
$Zn(NO_3)_2$, $AlCl_3$,
$Al_2(SO_4)_3$
Сильні кислоти:
H_2SO_4, HCl,
$HClO_4$, HNO_3
Солі, утворені слабкою основою та сильною кислотою, гідролізують за катіоном.
Сильні основи:
NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$,
$Ba(OH)_2$
Солі:
Na_2S, K_2S, $NaNO_2$,
Na_2CO_3, Na_2SO_3,
$Ba(NO_2)_2$
Слабкі кислоти:
H_2S, H_2CO_3,
H_2SO_3, HNO_2
Солі, утворені сильною основою та слабкою кислотою, гідролізують за аніоном.
Слабкі основи:
NH_4OH, $Fe(OH)_2$,
$Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$
Солі:
$(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$,
$(NH_4)_2SO_3$,
CH_3COONH_4
Слабкі кислоти:
H_2S, H_2CO_3,
H_2SO_3, HNO_2
Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою,
гідролізують за катіоном та аніоном.

Кількісні характеристики гідролізу

- Ступінь гідролізу $h_г$ – відношення концентрації гідролізованої солі $c_г$ до загальної концентрації у розчині c

$$h_г = (c_г/c)\cdot 100\ \%$$

- Ступінь гідролізу солі тим вища, чим слабше кислота або основа, які її утворюють.
- Константа гідролізу $K_г$ – константа рівноваги гідролітичної реакції.

Константа гідролізу

- Розглянемо гідроліз ацетату натрію:

  $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

- $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$
- За законом діючих мас константа рівноваги процесу гідролізу $K_г$:

$$K_г = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]\cdot[H_2O]}; K_г = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COO^-]\cdot[H_2O]\cdot[H^+]}$$

$$[OH^-]\cdot[H^+] = K_W; \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]} = K_a$$

$$K_г = \frac{K_W}{K_a}$$

Константа гідролізу

- Розглянемо гідроліз хлориду амонію:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+$$

- За законом діючих мас константа рівноваги процесу гідролізу $K_г$:

$$K_г = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]\cdot[H_2O]}; K_г = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4^+]\cdot[H_2O]\cdot[OH^-]}$$

$$[OH^-]\cdot[H^+] = K_W; \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

$$K_г = \frac{K_W}{K_b}$$

Константа гідролізу

- Для солі, утвореної аніоном слабкої кислоти і катіоном слабкої основи константа гідролізу $K_г$

$$K_г = \frac{K_W}{K_a K_b}$$

Константа і ступінь гідролізу

- Якщо концентрація розчиненої солі *c*, ступінь гідролізу $h_г$.

$$NH_4^+ + H_2O \Leftrightarrow NH_4OH + H^+$$

$$CH_3COO^- + H_2O \Leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

$$c - h_г c \qquad h_г c \qquad h_г c$$

константу гідролізу розраховують як

$$K_г = \frac{h_г c \cdot h_г c}{c - h_г c} = \frac{h_г^2 c^2}{c(1 - h_г)}$$; якщо $h_г << 1, (1 - h_г) \to 1$ и $K_a \approx h_г^2 c$

тоді ступінь гідролізу $h_г = \sqrt{\frac{K_г}{c}}$

Розрахунок pH середовища

$c(NH_4Cl) = 10^{-2}$ моль/дм^3

$NH_4^+ + H_2O \Leftrightarrow NH_4OH + H^+$

концентрація іонів H^+ у розчині : $c(H^+) = h_г c$;

$$h_г = \sqrt{\frac{K_г}{c}}; K_г = \frac{K_w}{K_д(NH_4OH)} = \frac{10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.7 \cdot 10^{-10}$$

$$h_г = \sqrt{\frac{5.7 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = \sqrt{5.7 \cdot 10^{-8}} = 2.39 \cdot 10^{-4}$$

$$c(H^+) = 2.39 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2.39 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = -\lg c(H^+) = -\lg 2.39 \cdot 10^{-6} = 6 - \lg 2.39 = 5.62$$

$pH < 7$ кисле середовище

Розрахунок pH середовища

$c(CH_3COONa) = 10^{-3}$ моль/дм^3

$$CH_3COO^- + H_2O \Leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

концентрація іонів OH^- у розчині : $c(OH^-) = h_г c$;

$$h_г = \sqrt{\frac{K_г}{c}}; K_г = \frac{K_w}{K_д(CH_3COOH)} = \frac{10^{-14}}{1.78 \cdot 10^{-5}} = 5.62 \cdot 10^{-10}$$

$$h_г = \sqrt{\frac{5.62 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = \sqrt{5.62 \cdot 10^{-7}} = 7.5 \cdot 10^{-4}$$

$$c(OH^-) = 7.5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 7.5 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\lg c(OH^-) = \lg 7.5 \cdot 10^{-6} = 6 - \lg 7.5 = 5.12$$

$pH = 14 - pOH = 8.88 > 7$ лужне середовище

Добуток розчинності

- При постійній температурі у насичених водних розчинах малорозчинних електролітів встановлюється рівновага між твердою фазою і іонами:

$$Ag_2CrO_4\downarrow \leftrightarrow 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

- Константа рівноваги:

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

є добутком розчинності осаду ДР.

- ДР(Ag_2CrO_4) = $2.76 \cdot 10^{-12}$

Добуток розчинності

Добуток розчинності ДР – добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту в його насиченому розчині при даній температурі і тиску, є сталою величиною.

- Виходячи з ДР, можна розрахувати рівноважну молярну концентрацію іонів у розчині:
- Якщо розчинилось *x* моль/дм^3 солі:

$$Ag_2CrO_4\downarrow \leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$
$$x \qquad 2x \qquad x$$

$ДР = (2x)^2 \cdot (x) = 4x^3 = 2.76 \cdot 10^{-12}$; $x = (690 \cdot 10^{-15})^{⅓}$

$[CrO_4^{2-}] = 8.82 \cdot 10^{-5}$; $[Ag^+] = 1.76 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3.

Добуток розчинності

- З двох однотипних солей $CaSO_4$ (ДР = $2{,}5 \cdot 10^{-5}$) і $BaSO_4$ (ДР = $1{,}1 \cdot 10^{-10}$) більш розчинною є $CaSO_4$, ДР якого вище.
- Концентрації іонів у насиченому розчині можуть змінюватися, але ДР залишається сталим.

$$PbCl_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2\ Cl^-$$

при додаванні $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ рівновага зсувається у бік $Pb^{2+} + 2\ Cl^- \rightarrow PbCl_2$,

тому розчинність електроліту знижується при додаванні до розчину однойменних іонів.

Умови утворення/розчинення осадів

- ДК – добуток концентрацій іонів у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.
- Співставленням ДК і ДР, можна встановити, розчиняється або утворюється осад за даної температури:
- Якщо ДК = ДР , $\Delta G = 0$ – система знаходиться у стані рівноваги (розчин насичений).
- Якщо ДК < ДР , $\Delta G < 0$ – осад самочинно розчиняється.
- Якщо ДК > ДР , $\Delta G > 0$ – можливий лише зворотний процес – утворення осаду.

Умови перебігу реакцій обміну в розчинах електролітів

- Реакції обміну в розчинах електролітів перебігають у напрямку утворення речовин з меншою константою дисоціації або меншим добутком розчинності.
  - Сильна кислота витісняє слабку з розчину її солі

$$CH_3COONa + HCl \leftrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

$$CH_3COO^- + Na^+ + H^+ + Cl^- \leftrightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

$$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrow CH_3COOH$$

$$K_д = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

Умови перебігу реакцій обміну в розчинах електролітів

- Сильна основа витісняє слабку з розчину його солі

$$NH_4Cl + NaOH \leftrightarrow NH_4OH + NaCl$$

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_4OH$$

$$K_д = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

- Переосадження:

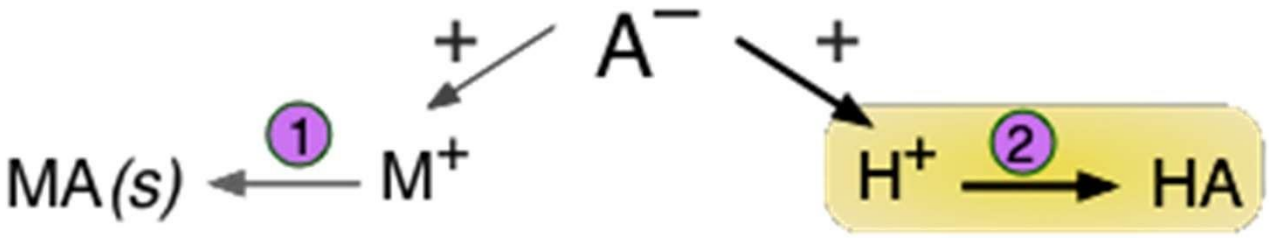
$$MnS\downarrow + Pb(NO_3)_2 \leftrightarrow PbS\downarrow + Mn(NO_3)_2$$

$$MnS\downarrow + Pb^{2+} \leftrightarrow PbS\downarrow + Mn^{2+}$$

ДР $1.1 \cdot 10^{-13}$ > $8.7 \cdot 10^{-29}$

Конкурентне розчинення осаду

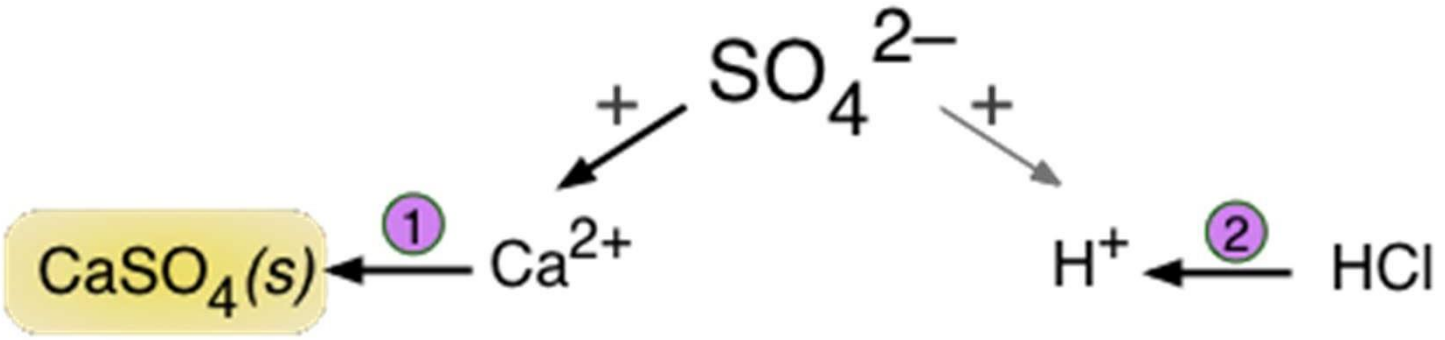
- Солі слабких кислот розчиняються у сильних кислотах
- Сіль MA↓ утворена аніоном слабкої кислоти (BaC_2O_4, ДР=$1.7\cdot10^{-7}$, $K_д(H_2C_2O_4) = 5.9\cdot10^{-2}$). Катіони M^+ и H^+ будуть конкурувати за аніон:



При додаванні сильної кислоти буде перебігати реакція (2), тому рівновага реакції (1) зсувається у бік розчинення осаду

Конкурентні рівноваги з осадами

- Сильна кислота не розчиняє сіль сильної кислоти
- Наприклад, SO_4^{2-} з Ca^{2+} утворює осад $CaSO_4$. Додавання сильної кислоти HCl не впливає на рівновагу, оскільки $CaCl_2$ – розчинна сіль, а SO_4^{2-} – аніон сильної кислоти, хоча і може частково акцептувати H^+ з утворенням HSO_4^-



Конкурентне формування осаду

- Якщо два різні аніони можуть утворювати осад з одним катіоном, то результат буде залежати від ДР і концентрації конкуруючих іонів.
- Рівновага при однаковій концентрації:

1. $CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ ДР = $10^{-8.1}$
2. $CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2\ F^-$ ДР = $10^{-10.4}$

$$CaCO_3 + 2\ F^- \leftrightarrow CaF_2 + CO_3^{2-}$$

зсувається у бік осаду з меншим ДР.

