

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ
навчальної дисципліни «Хімія»
вибірковий компонент
освітньої програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
272 Авіаційний транспорт
(Аеронавігація)

за темою – Електрохімічні процеси. Окисно-відновні реакції як складова електрохімічних процесів.

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2023 № 7

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Протокол від 28.08.2023 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

Розробники:

Професор, кандидат хімічних наук, доцент, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Козловська Т. Ф.;

Рецензенти:

- 1. Викладач циклової комісії аеронавігації Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, спеціаліст вищої категорії, викладач-методист, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Тягній В. Г.;*
- 2. Завідувач кафедри технологій аеропортів Національного авіаційного університету, доктор технічних наук, професор Тамаргазін О. А.*

План лекції:

1. Електролітична дисоціація. Властивості кислот, основ і солей з точки зору теорії електролітичної дисоціації.
2. Процес дисоціації. Константа дисоціації. Ступінь дисоціації. Електроліти і неелектроліти. Іонно-молекулярні рівняння. Зміщення хімічної іонної рівноваги.
3. Гідроліз солей.
4. Сутність перебігу реакції окислення та відновлення. Методи електронного та іонно-електронного балансу.

Рекомендована література:

Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с. URL: <http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/28898> (дата звернення: 25.07.2023)
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с. URL: https://caravela.com.ua/index.php?route=product/product&product_id=174 (дата звернення: 16.11.2023)
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія : Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)

Додаткова

8. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с. URL: <https://ru.scribd.com/document/655105683/%D0%9D%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0-%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F-%D0%9F%D1%96%D0%B4%D1%80%D1%83%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA> (дата звернення: 12.11.2023)
9. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ«КПІ», 2013. 332 с.
10. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
11. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
12. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

Текст лекції

1. Електролітична дисоціація. Властивості кислот, основ і солей з точки зору теорії електролітичної дисоціації.

За здатністю проводити електричний струм у водному розчині і розплаві усі речовини поділяють на електроліти і неелектроліти.

Електроліти – речовини, водні розчини або розплави яких проводять електричний струм. Електролітами є солі, кислоти, луги. У їх молекулах є іонні або сильно полярні ковалентні зв'язки.

Неелектроліти – речовини, водні розчини або розплави яких не проводять електричний струм. Це прості речовини елементів-неметалів, багато органічних сполук (вуглеводні, вуглеводи, естери тощо).

Для пояснення електропровідності розчинів і розплавів електролітів С. Арреніус (Швеція) у 1887 р. запропонував *теорію електролітичної дисоціації*, за що у 1903 р. йому була присуджена Нобелівська премія.

Основні положення теорії електролітичної дисоціації.

1. При розчиненні або плавленні електроліту, його молекули розпадаються на іони – відбувається електролітична дисоціація (іонізація).

Іон (гр. іон – той, що іде) – заряджений атом або група атомів. Іони бувають *прості* (одноатомні: H^+ , Na^+ , Cl^- , S^{2-} тощо) і *складні* (багатоатомні: OH^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , H_2PO_4^- тощо). Формули іонів записують вказуючи справа верхнім індексом заряд іона (в умовних одиницях відносно заряду електрона, який рівний -1). На відміну від запису ступеня окиснення, при наведенні заряду іона спочатку записують кількість одиниць заряду (число 1 зазвичай опускають), а потім – знак заряду (“+” або “-”), наприклад H^+ , OH^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} .

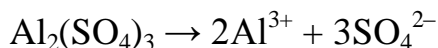
2. У розчині або розплаві електроліту іони рухаються хаотично (неупорядковано), а при пропусканні електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до негативного електрода (катода), а негативно заряджені – до позитивного (анода).

Позитивно заряджені іони називають катіонами (H^+ , NH_4^+ , іони металів Na^+ , Al^{3+} тощо).

Негативно заряджені іони називають аніонами (OH^- , кислотні залишки F^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- тощо).

3. Дисоціація – процес оборотний. Паралельно з процесом дисоціації (розпадом молекул на іони) відбувається асоціація (об'єднання іонів у молекули).

Дисоціацію молекул електроліту записують схемами, у яких замість знаку рівності ставлять стрілку. Зліва у схемах записують недисоційовані молекули, а справа – утворені іони:



Отже, кількість утворених іонів рівна сумі індексів біля атома металу та кислотного залишку.

Абсолютні сумарні значення зарядів катіонів та аніонів рівні і протилежні

за знаком, тому розчини електролітів є електронейтральними.

Механізм електролітичної дисоціації пояснив у 1891 р. І. А. Каблуков, об'єднавши для цього хімічну теорію розчинів Д. І. Менделєєва та фізичну С. Арреніуса.

Згідно з фізико-хімічною теорією Каблукова, молекули розчинника взаємодіють з молекулами та іонами розчиненої речовини з утворенням нестійких сполук – сольватів (у випадку, коли розчинник вода – гідратів).

Процес розпаду на іони сполук з іонним зв'язком можна представити так: будь-який іон, який перебуває на поверхні кристала, утворює навколо себе електростатичне поле (катион – позитивне, аніон – негативне). Внаслідок сил притягання полярні молекули води (диполі) орієнтуються відносно кристала так, що позитивна сторона молекули води підходить до негативного поля аніона, а негативна – до позитивного (катиона). У результаті *іон-дипольної* взаємодії виділяється енергія, що веде до розриву іонних зв'язків у кристалі і переходу іонів у розчин, де їх утримують молекули води (гідратація).

У випадку розчинення полярної молекули HCl (диполь) у воді, орієнтація молекул розчинника (H₂O) навколо молекул HCl відбувається як в іонних сполук. У результаті *диполь-дипольної* взаємодії електронна хмара, що утворює хімічний зв'язок зміщується до атома хлору, а ковалентний зв'язок перетворюється в іонний – відбувається іонізація зв'язку (рис. 1).

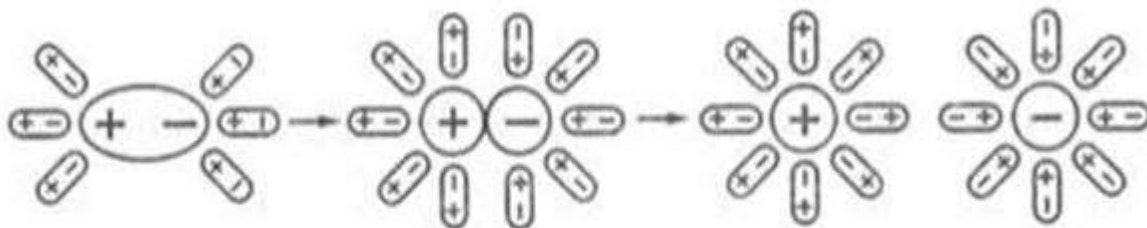
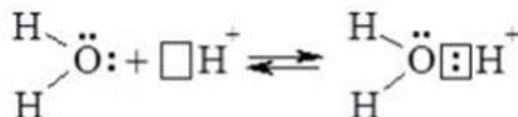


Рисунок 1 – Схема електролітичної дисоціації

Гідратовані іони H⁺ записують формулою H₃O⁺ (точніше H₃O⁺·nH₂O, де n = 0 – 4) і називають іони гідроксонію:



Загальна схема дисоціації електроліту складу K_tnAn_m:



або без урахування процесу гідратації:



Останнє рівняння не показує ролі води в процесі дисоціації і тому не розкриває механізм процесу.

Роль розчинника у процесі електролітичної дисоціації проілюструємо прикладом. На відміну від водного розчину HCl , розчин його у бензені C_6H_6 не проводить електричний струм, оскільки полярні молекули HCl не дисоціюють у неполярному розчиннику. Отже, дисоціація відбувається лише у полярних розчинниках (вода H_2O , рідкий амоніак NH_3 , ацетатна кислота CH_3COOH тощо).

Іони за фізичними та хімічними властивостями відрізняються від атомів, з яких вони утворені, що пояснюється різною будовою електронних оболонок відповідних атомів та іонів. Іони перебувають у стійкіших електронних конфігураціях, ніж атоми.

У розчинах іони s - і p -елементів зазвичай безбарвні, іони d -елементів забарвлені. Гідратовані і негідратовані іони одного і того ж елемента різноманітно забарвлені: тверді солі кобальту (II) – білого кольору, їх розчини – рожеві (іони $\text{Co}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Речовини, які належать до одного класу, мають властивості, притаманні цьому класу. Так, усі кислоти кислі на смак, однаково змінюють забарвлення індикаторів, реагують з лугами та основними оксидами тощо. Загальні властивості основ протилежні властивостям кислот – вони реагують з кислотами та кислотними оксидами. Розчинні у воді основи – луги – мильні на дотик, однаково змінюють забарвлення індикаторів, роз’їдають біологічні матеріали.

Виявлення класом сполук однакових властивостей пояснює теорія електролітичної дисоціації.

Дисоціація кислот завжди супроводжується утворенням іона H^+ (точніше H_3O^+), який зумовлює описані вище загальні властивості кислот:



де An^- – аніон кислотного залишку.

Інших катіонів, окрім H^+ (H_3O^+) при дисоціації кислот не утворюється, тому, з точки зору теорії електролітичної дисоціації *кислоти – це електроліти, які при дисоціації у водних розчинах утворюють лише катіони H^+ (H_3O^+)*.

Кількість катіонів H^+ , що утворюються при дисоціації однієї молекули кислоти, визначає її *основність*.

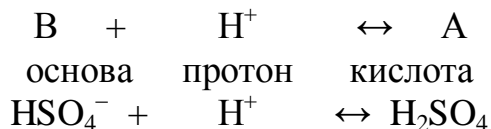
Теорія електролітичної дисоціації зробила вагомий внесок у розвиток уявлень про кислоти та основи. Однак, сьогодні наріла потреба розширити уявлення про кислоти та основи для пояснення фактів, які не вкладаються у рамки раніше розглянутої теорії. Вона не пояснює реакцій між кислотами та основами, які не дисоціюють на іони. Зокрема, газоподібний безводний хлороводень HCl реагує з твердими лугами (NaOH , KOH). Відомі речовини, які не маючи OH -груп, виявляють властивості основ:



Вивчення цих реакцій та процесів у неводних розчинах призвело до створення загальних теорій кислот та основ.

У 1926 р. І. Бренстед (Данія) і Т. Лоурі (Великобританія) запропонували протолітичну (протонну) теорію кислот та основ.

Згідно з цією теорією, *кислота* – речовина або частинка, здатна віддавати катіон H^+ (протон) – донор, а *основа* – речовина або частинка, здатна приєднати протон – акцептор:

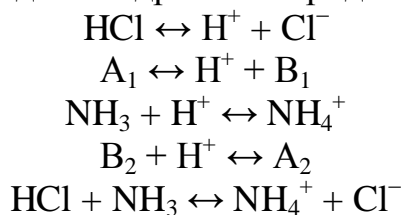


Пов'язані цим співвідношенням кислоту та основу називають *кон'югованими*. *Кислоти та основи у загальному називають протолітами*.

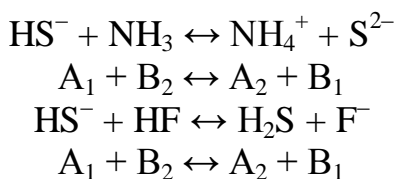
Якщо в розчині наявні кислота та основа, що не є кон'югованими, то відбуваються процеси:



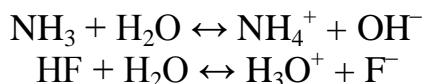
З позиції протолітичної теорії кислот та основ розглянемо взаємодію сухого амоніаку NH_3 з безводним гідроген хлоридом HCl :



Деякі речовини, залежно від умов можуть виявляти властивості кислоти або основи (бути амфотерними):



Як поведе себе речовина – як кислота чи як основа – визначається енергією зв'язку з протоном. У ряду $NH_3 - H_2O - HF$ вона максимальна у амоніаку NH_3 , мінімальна для гідроген фториду HF а у води H_2O має проміжне значення. Тому в сумішах з NH_3 , H_2O поводить себе як кислота, а з HF – як основа:



Загальніше визначення кислот та основ запропонував Г. Льюїс (США), припустивши, що кислотно-основні властивості не обов'язково супроводжуються переносом протона.

Згідно з його уявленнями, *кислота* – (кислота Льюїса) – частинка-акцептор електронної пари, а *основа* (основа Льюїса) – частинка-донор

електронної пари. У результаті їх взаємодії утворюються солі:



Розвиток уявлень про кислоти та основи

Клас речовин	Визначення		
	Арреніус	Бренстед-Лоурі	Льюїс
Кислоти	донори H^+	донори H^+	акцептори електронних пар
Основи	акцептори H^+	акцептори H^+	донори електронних пар

Розрізняють *одноосновні* (HNaI , HNO_3), *двоосновні* (H_2CO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), *триосновні* (H_3PO_4) і *полі основні* (багатоосновні) кислоти ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_5IO_6).

Кислоти, основність яких більша від одиниці, дисоціюють ступінчасто, кількість ступенів дисоціації дорівнює основності кислоти. Наприклад, оксалатна кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дисоціює за двома ступенями:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	I ступінь
$\text{HC}_2\text{O}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	II ступінь
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	сумарно

Дисоціація за першим ступенем відбувається максимально, а за кожним наступним – зменшується.

Дисоціація основ супроводжується утворенням аніонів лише одного типу – гідроксид-іонів OH^- , які обумовлюють раніше окреслені загальні властивості даного класу:



де Kt^+ – катіон металу або амоніаку NH_4^+ .

Тому *основи – електроліти, при дисоціації яких у водних розчинах аніонами є лише гідроксид-іони OH^-* .

Кількість гідроксид-іонів OH^- , що утворюються при дисоціації однієї молекули основи, визначає її *кислотність*. Розрізняють *однокислотні* (NaOH , NH_4OH), *двокислотні* (Ca(OH)_2 , Fe(OH)_2), *трикислотні* (Al(OH)_3 , Fe(OH)_3) і *полікислотні* (багатоокислотні) (Pb(OH)_4) основи.

Основи, кислотність яких більша від одиниці, дисоціюють ступінчасто, кількість ступенів дисоціації дорівнює кислотності основи. Наприклад, барій гідроксид Ba(OH)_2 дисоціює за двома ступенями:

$\text{Ba(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ba(OH)}^+ + \text{OH}^-$	I ступінь
$\text{Ba(OH)}^+ \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{OH}^-$	II ступінь
$\text{Ba(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	сумарно

Як і у випадку кислот, дисоціація основ за першим ступенем відбувається

максимально, а за кожним наступним зменшується.

Основи та оксигеновмісні кислоти можна розглядати як гідроксиди – сполуки загальної формули $R-OH$, де R – деяка частинка, наприклад $Na-OH$ – натрій гідроксид, H_2SO_4 або $SO_2(OH)_2$ – сульфатна кислота або сульфур (VI) дигідроксидоксид.

Залежно від природи частинки R , гідроксиди можуть дисоціювати за типом кислоти або основи:



Напрямок дисоціації визначається положенням елемента, що входить до складу R у Періодичній системі. Посилення дисоціації за типом кислоти і послаблення за типом основи в періодах відбувається зліва направо, а в групах – знизу вгору.

Характер зміни кислотно-основних властивостей елементів VA підгрупи

Період	2	3	4	5	6
Гідроксид	HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$Sb(OH)_3$	$Bi(OH)_3$
Властивості	сильна кислота	кислота середньої сили	слабка кислота	амфоліт	слабка основа

Речовини, які залежно від умов здатні дисоціювати за типом кислоти (з утворенням катіонів H^+) або основи (з утворенням аніонів OH^-) називають амфолітами.

Найпростіший амфоліт – вода:



Розглянемо дисоціацію типового амфоліту алюміній гідроксиду $Al(OH)_3$.

За типом основи $Al(OH)_3$:

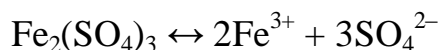
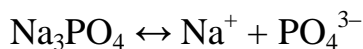
$Al(OH)_3 \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + OH^-$	I ступінь
$Al(OH)_2^- \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + OH^-$	II ступінь
$Al(OH)^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$	III ступінь
$Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-$	сумарно

За типом кислоти H_3AlO_3 :

$H_3AlO_3 \leftrightarrow H_2AlO_3^- + H^+$	I ступінь
$H_2AlO_3^- \leftrightarrow HAlO_3^{2-} + H^+$	II ступінь
$HAlO_3^{2-} \leftrightarrow AlO_3^{3-} + H^+$	III ступінь
$H_3AlO_3 \leftrightarrow AlO_3^{3-} + 3H^+$	сумарно

Дисоціація солей. Залежно від продуктів дисоціації, розрізняють середні (нормальні), кислі, основні, змішані, подвійні та комплексні солі.

Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу або NH_4^+ та аніонів кислотного залишку:



Кислі солі дисоціюють з утворенням катіонів металу або NH_4^+ , H^+ та аніонів кислотного залишку. Дисоціація відбувається ступінчато, на першій стадії відщеплюється катіон металу (або NH_4^+), на другій – катіон H^+ :

$\text{NaHCO}_3 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	I ступінь
$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	II ступінь
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	сумарно

Основні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку і гідроксид-іонів. Дисоціація відбувається ступінчато, на першій стадії відщеплюється аніон кислотного залишку, на другій – аніон OH^- :

$\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} \leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})^+ + \text{Cl}^-$	I ступінь
$\text{Ca}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	II ступінь
$\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	сумарно

Змішані солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та різних аніонів кислотних залишків. Відщеплення аніонів відбувається одночасно:



Подвійні солі дисоціюють з утворенням катіонів різних металів (або металу та NH_4^+) та аніона кислотного залишку. Відщеплення катіонів відбувається одночасно:



Комплексні солі – електроліти, дисоціація яких супроводжується утворенням комплексних іонів.

2. Процес дисоціації. Константа дисоціації. Ступінь дисоціації. Електроліти і неелектроліти. Іонно-молекулярні рівняння. Зміщення хімічної іонної рівноваги.

Для кількісної характеристики електролітичної дисоціації використовують поняття ступінь дисоціації – відношення кількості молекул, що розпались на

іони (n) до вихідної кількості молекул (N):

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

де α – безрозмірна величина, виражається у частках від одиниці або у %.

Якщо електроліт дисоціює повністю, то $\alpha = 1$, або 100 %. Для неелектролітів $\alpha = 0$ або 0 %.

Ступінь дисоціації ацетатної кислоти CH_3COOH у 0,01 М водному розчині при 18 °С становить $4,3 \times 10^{-2}$ або 4,3 %.

Це означає, що із 1000 розчинених молекул CH_3COOH лише 43 розпадаються на іони за схемою:



утворюючи при цьому 43 катіони H^+ та 43 аніони CH_3COO^- , а решта 957 молекул CH_3COOH перебувають у недисоційованому стані.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, температури розчину та його концентрації і наявності у розчині інших електролітів.

Розглянемо докладніше вплив цих чинників.

Природа розчиненої речовини суттєво впливає на ступінь дисоціації. Так, ступінь дисоціації 0,1 М водного розчину HClO (0,055 %) набагато менший ніж ступінь дисоціації 0,1 М водного розчину CH_3COOH (4,3 %) за тих же умов.

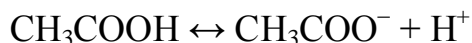
Природа розчинника. У полярних розчинниках (вода, ацетатна кислота) електролітична дисоціація відбувається в різній мірі. Так, у водних розчинах ступінь дисоціації тих же речовин вищий, ніж у оцтовокислих. Інший приклад – у водному розчині ацетатна кислота дисоціює, а у бензені C_6H_6 – перебуває у недисоційованому стані.

Зі зростанням температури ступінь дисоціації, як правило, зростає за рахунок послаблення іонних зв'язків у молекулах електролітів.

При зменшенні концентрації електроліту, тобто при розведенні розчину, ступінь дисоціації зростає, оскільки зростають відстані між іонами в розчині і зменшується ймовірність об'єднання їх в молекули.

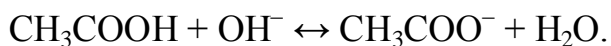
Наявність у розчині інших електролітів.

Згідно з принципом Ле-Шательє при зростанні концентрації однойменних іонів у розчині електроліту ступінь дисоціації зменшується. Так, при додаванні до водного розчину ацетатної кислоти CH_3COOH ацетату натрію CH_3COONa , рівновага зміщується у бік недисоційованих молекул кислоти:



Аналогічний ефект буде при підкисленні розчину, що веде до зростання концентрації катіонів H^+ .

Якщо ж до вихідного розчину кислоти додати лугу (NaOH), то ступінь дисоціації зросте, оскільки з реакційного середовища виводяться іони H^+ :



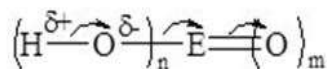
За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні, слабкі та середньої сили.

Електроліти, ступінь дисоціації яких у відносно концентрованих розчинах становить понад 30% називають сильними. Вони практично повністю дисоціюють на іони у розчинах будь-якої концентрації. До них відносять більшість солей, мінеральних кислот, лугів.

Електроліти, ступінь дисоціації яких у відносно розведених розчинах становить менше 3% називають слабкими. До них відносять більшість органічних і деякі мінеральні (HClO , H_2S , H_2CO_3) кислоти, нерозчинні основи ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, NH_4OH). Вода теж є слабким електролітом.

Електроліти, ступінь дисоціації яких більший ніж 3 % та менший ніж 30 % – середньої сили. Вони практично повністю дисоціюють на іони у розчинах будь-якої концентрації. Це деякі неорганічні кислоти (H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2) та основи ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Визначити силу мінеральної оксигеновмісної кислоти можна за формулою $E(\text{OH})_n\text{O}_m$, де E – центральний атом. Якщо $m < 2$, кислота слабка, $m > 2$ – сильна. Це пояснюється тим, що атоми Оксигену відтягують на себе спільні електронні пари і електронна густина від OH -груп зміщується до атома кислотоутворюючого елемента, зв'язок $\text{H}-\text{O}$ в OH -групі стає полярнішим:



Чим більше поляризований зв'язок, тим він слабший, і тому кислота є сильнішою.

Сила кислот складу $E(\text{OH})_n\text{O}_m$

Формула	$E(\text{OH})_n\text{O}_m$	m	Сила кислоти
HNO_2	$\text{N}(\text{OH})\text{O}$	1	слабка
HNO_3	$\text{N}(\text{OH})\text{O}_2$	2	сильна
H_2SO_3	$\text{S}(\text{OH})_2\text{O}$	1	слабка
H_2SO_4	$\text{S}(\text{OH})_2\text{O}_2$	2	сильна
HClO	$\text{Cl}(\text{OH})$	0	дуже слабка
HClO_4	$\text{Cl}(\text{OH})\text{O}_3$	3	дуже сильна

Поділ електролітів на сильні та слабкі в залежності від ступеня дисоціації є умовним, оскільки величина а залежить від багатьох факторів (див. ступінь дисоціації) і може змінюватись у широких межах. Тому з цією метою використовують константу іонізації (дисоціації).

Запишемо схему дисоціації електроліту загальної формули KtAn:



Константа рівноваги цього процесу, згідно із законом дії мас, описується рівнянням:

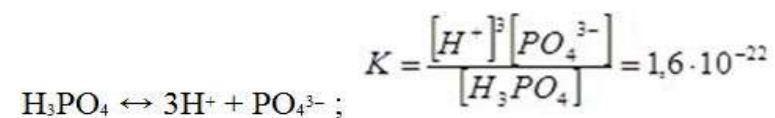
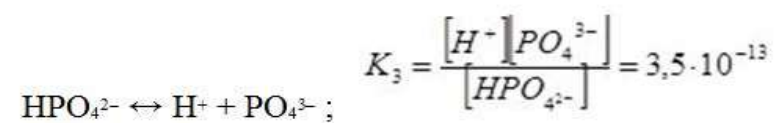
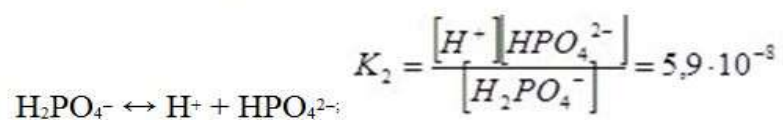
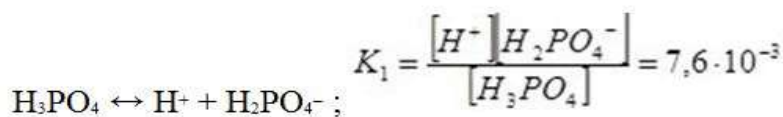
$$K = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]}$$

Константа іонізації (дисоціації) K – константа рівноваги процесу дисоціації електроліту.

Константа дисоціації слабких електролітів залежить від температури, природи електроліту, розчинника і не залежить від концентрації.

Чим більше значення K , тим сильніше дисоціює електроліт, і тим сильнішою є відповідна кислота або основа.

Якщо електроліт дисоціює ступінчато, то K_i визначають для кожного ступеня, а загальне значення K дорівнює добутку ступінчатих K_i :



Отже, H_3PO_4 максимально дисоціює за першим ступенем, і у цьому випадку є сильною кислотою. На кожній наступній стадії дисоціація відбувається у меншій мірі, і тому у розчинах фосфатної кислоти містяться молекули H_3PO_4 , катіони H^+ та аніони H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Кількість кожного наступного компонента поступово зменшується.

Для зручності запису, використовують не абсолютні значення K , а їх десяткові логарифми зі знаком “–”:

$$-\lg K = pK$$

pK – показник сили електроліту. Якщо ввести індекси a – кислота (англ. *acid* – кислота), а b – основа (англ. *basis* – основа), то pK_a – показник кислотності, pK_b – показник основності (табл. 4).

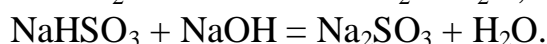
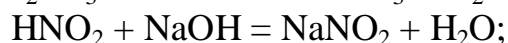
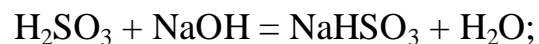
Порівнюючи значення pK_a , наприклад, для нітритної HNO_2 та сульфїтної H_2SO_3 кислот, бачимо, що H_2SO_3 за першим ступенем дисоціації сильніша, ніж HNO_2 , а за другим – слабкіша. Аналогічно алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ сильніша основа, ніж ферум (III) гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Значення K_x та pK_x деяких слабких кислот та основ

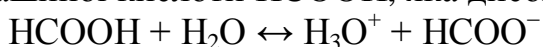
Електроліт	Формула	K_x	pK_x
Кислоти			
Карбонатна	H_2CO_3	$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$	$pK_{a1} = 6,35$ $pK_{a2} = 10,33$
Нітритна	HNO_2	$K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-4}$	$pK_{a1} = 3,40$
Сульфитна	H_2SO_3	$K_{a1} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_{a2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$	$pK_{a1} = 1,80$ $pK_{a2} = 7,21$
Сульфідна	H_2S	$K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$	$pK_{a1} = 6,99$ $pK_{a2} = 12,60$
Мурашина	$HCOOH$	$K_{a1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$	$pK_{a1} = 3,74$
Оцтова	CH_3COOH	$K_{a1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK_{a1} = 4,75$
Основи			
Амоніак (водн. розчин)	$NH_3 \cdot H_2O$	$K_{b1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK_{b1} = 4,75$
Алюміній гідроксид	$Al(OH)_3$	$K_{b3} = 1,4 \cdot 10^{-9}$	$pK_{b3} = 8,86$
Ферум (II) гідроксид	$Fe(OH)_2$	$K_{b2} = 1,3 \cdot 10^{-4}$	$pK_{b2} = 3,89$
Ферум (III) гідроксид	$Fe(OH)_3$	$K_{b2} = 1,8 \cdot 10^{-11}$ $K_{b3} = 1,4 \cdot 10^{-12}$	$pK_{b2} = 10,74$ $pK_{b3} = 11,87$

За наявності у розчині одночасно кількох кислот або основ різної сили, у реакцію, наприклад, нейтралізації, спочатку буде вступати електроліт з найменшим значенням pK_x , і далі у порядку зростання pK_x .

Так, коли у розчині одночасно присутні H_2SO_3 і HNO_2 , при додаванні $NaOH$, спочатку реагує H_2SO_3 за першим ступенем, потім HNO_2 , і, нарешті, H_2SO_3 за другим ступенем:



Легко показати зв'язок між K та α для слабкого електроліту, наприклад мурашиної кислоти $HCOOH$, яка дисоціює за схемою:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Зі схеми дисоціації видно, що $[H_3O^+] = [HCOO^-] = \alpha_{HCOOH} C_{HCOOH}$, а $[HCOOH] = C_{HCOOH} - \alpha_{HCOOH} C_{HCOOH} = (1 - \alpha_{HCOOH}) C_{HCOOH}$.

Підставивши одержані значення в рівняння для K_a , одержимо:

$$K_a = \frac{\alpha_{HCOOH} \cdot C_{HCOOH} \cdot \alpha_{HCOOH} \cdot C_{HCOOH}}{(1 - \alpha) C_{HCOOH}} = \frac{\alpha^2 C_{HCOOH}}{1 - \alpha}$$

Оскільки у розчинах слабких електролітів значення α дуже мале, то $1 - \alpha \approx 1$, тому $K_a =$

$$\alpha^2 C_{HCOOH} \text{ і } \alpha = \sqrt{K_a / C_{HCOOH}}.$$

Наведена формула – математичний вираз закону розведення Оствальда, і показує, що зі зростанням концентрації C електроліту, ступінь дисоціації α зменшується.

Використовуючи дану формулу можна обчислити $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчинах слабких одноосновних кислот та однокислотних основ відповідно. Для прикладу, виведемо формулу для розрахунку $[H^+]$ у розчині мурашиної кислоти $HCOOH$. Враховуючи, що $[H^+] = [HCOO^-]$, і оскільки $HCOOH$ – слабка кислота, то вона у розчині дисоціює незначною мірою, а тому часткою дисоційованих молекул $HCOOH$ можна знехтувати, і $[HCOOH] = C_{HCOOH}$:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a}, [H^+]^2 = K_a C_a \text{ або } [H^+] = \sqrt{K_a / C_a}.$$

$$\text{Аналогічно можна довести, що для слабкої основи } [OH^-] = \sqrt{K_b / C_b}.$$

Дисоціація води. Поняття про рН та кислотно-основні індикатори.

Чиста вода дуже погано проводить електричний струм, але все ж електропровідність води можна зафіксувати, що пояснюється незначною самодисоціацією води на іони H^+ та OH^- (автопротолиз):



Експериментально встановлено, що при $25^\circ C$ $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Запишемо вираз для визначення K_{H_2O} води:

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}, \text{ звідки } K_{H_2O}[H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже незначний, то $[H_2O] = C_{H_2O}$, тобто $C_{H_2O} = 55,56$ моль/л* і можна прийняти, що в розбавлених розчинах C_{H_2O} така ж.

Введемо позначення $K_w = K_{H_2O}[H_2O]^2$.

Одержимо:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Величину K_w називають **іонний добуток води** і при незмінній температурі він сталий.

При зростанні температури K_w зростає (при $100^\circ C$ $K_w = 5,5 \cdot 10^{-13}$).

Якщо $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, то розчин нейтральний;

$[H_3O^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ моль/л, розчин кислий;

$[H_3O^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ моль/л – лужний.

Незалежно від значень $[H_3O^+]$ та $[OH^-]$, завжди $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Для зручності, використовують значення десяткових логарифмів $[H_3O^+]$, взяті зі знаком “-”: $-\lg[H_3O^+] = pH$.

Концентрація іонів H_3O^+ та pH деяких розчинів

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	Середовище
10^{-7}	7	нейтральне
10^{-3}	3	кисле
10^{-12}	12	лужне

Зв'язок між $[\text{H}_3\text{O}^+]$ і pH наведено у таблиці.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	10	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
середовище	кислотність зростає							лужність зростає							
								нейтральне							

Аналогічно з pH (водневий показник), введено pOH^- (гідроксильний показник):

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

pH^+ та pOH^- пов'язані відношенням:

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

Значення pH розчинів експериментально можна визначити, використовуючи кислотно-основні індикатори – речовини, що змінюють забарвлення, залежно від $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Залежність забарвлення деяких кислотно-основних індикаторів від pH середовища

Індикатор	Середовище, забарвлення		
	кисле	нейтральне	лужне
Метиловий оранжевий	червоний ($\text{pH} > 3,1$)	оранжевий ($3,1 < \text{pH} < 4,4$)	жовтий ($\text{pH} > 4,4$)
Метиловий червоний	червоний ($\text{pH} > 4,2$)	оранжевий ($4,2 < \text{pH} < 6,3$)	жовтий ($\text{pH} > 6,3$)
Фенолфталеїн	безбарвний ($\text{pH} > 8,0$)	блідомалиновий ($8,0 < \text{pH} < 9,8$)	малиновий ($\text{pH} > 9,8$)
Лакмус	червоний ($\text{pH} > 5,0$)	фіолетовий ($5,0 < \text{pH} < 8,0$)	синій ($\text{pH} > 8,0$)

Існують універсальні індикатори, використовуючи які можна визначити pH будь-якого розчину з точністю до одиниці.

Найточніше значення pH визначають приладами – pH-метрами.

Багато процесів відбуваються лише при певних значеннях pH. Так, pH шлункового соку людини – 1,7, відхилення від цього значення ведуть до

порушення процесів травлення.

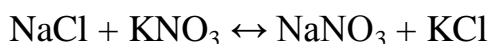
Рослини нормально ростуть на ґрунтах з відповідним для даного виду значенням рН.

Суттєве значення має рН у перебігу окисно-відновних процесів.

Маса 1000 мл води – 1000 г (густина чистої води 1 г/мл), і $v_{H_2O} = 1000 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль}$.

Реакції у розчинах електролітів. Іонні рівняння.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації усі реакції в розчинах електролітів зводяться до міжіонних взаємодій. Якщо при взаємодії різнойменно заряджених іонів утворюються малодисоційовані сполуки, або один чи декілька продуктів виходять з реакційного середовища (утворюється вода, виділяється газ, випадає осад), то реакція відбувається практично повністю, у протилежному випадку встановлюється динамічна рівновага між реагентами і продуктами реакції. При зливанні розчинів натрій хлориду NaCl і калій нітрату KNO₃ і наступному випаровуванні, утворюється суміш чотирьох солей (NaCl, KNO₃, NaNO₃ та KCl):



Реакції у розчинах електролітів записують у формі іонних рівнянь. При записі цих рівнянь сильні електроліти наводять в іонній формі, а малодисоційовані сполуки (гази, нерозчинні у воді речовини і воду) – у молекулярній формі:

Форма запису деяких речовин у розчинах

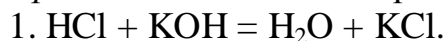
В іонній формі	Сильні кислоти (перхлоратну HClO ₄ , сульфатну H ₂ SO ₄ , нітратну HNO ₃ , хлоридну HCl). Луги (NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂). Розчинні у воді солі (див. таблицю розчинності).
У молекулярній формі	Воду H ₂ O. Слабкі кислоти (оцтову CH ₃ COOH, нітритну HNO ₂ , ціанідну HCN, сульфідну H ₂ SO ₃ , силікатну H ₂ SiO ₃). Слабкі основи (NH ₄ OH, Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Cu(OH) ₂). Амфотерні гідроксиди (Zn(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃). Малорозчинні солі (див. таблицю розчинності).

При складанні іонних рівнянь слід додержуватись алгоритму:

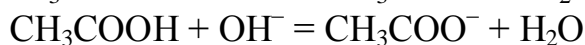
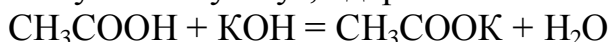
1. Записати схему реакції у молекулярній формі і розставити коефіцієнти.
2. Записати повне іонне рівняння з урахуванням електролітичної дисоціації (табл. 12.8).
3. Скоротити однакові члени у лівій і правій частинах рівняння.
4. Записати скорочене іонне рівняння, що відображає суть хімічного процесу в розчині.

5. Перевірити алгебраїчну суму зарядів у лівій і правій частинах рівняння. Якщо вона дорівнює нулю, рівняння складене правильно.

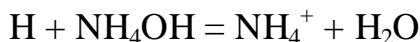
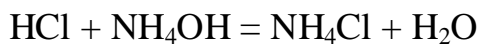
Приклад 1. Реакція нейтралізації сильної кислоти лугом.



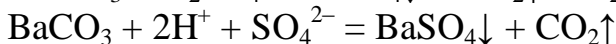
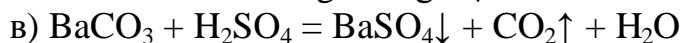
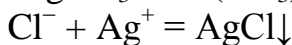
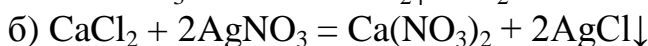
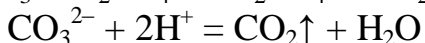
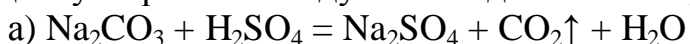
Отже, реакція нейтралізації сильної кислоти лугом фактично зводиться до взаємодії іонів H^+ та OH^- з утворенням молекули H_2O . У випадку будь-якої іншої сильної кислоти або лугу, скорочене іонне рівняння буде мати такий же вигляд. Якщо ж узяти слабку кислоту і луг, одержимо:



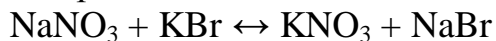
У випадку сильної кислоти і слабкої основи:



Приклад 2. Реакції з утворенням осаду і/або виділенням газу.



Приклад 3. Оборотні іонні реакції.



Записати скорочене іонне рівняння у цьому випадку неможливо, тому вважають, що ця реакція не відбувається.

3. Гідроліз солей.

Гідроліз – хімічна реакція іонного обміну між водою і розчиненою в ній речовиною з утворенням слабого електроліту. Гідроліз супроводжується зміною рН розчину. Продуктами гідролізу можуть бути слабкі кислоти та основи, малорозчинні та легколеткі сполуки. Реакція гідролізу завжди напрямлена в бік утворення таких сполук. Якщо продукти гідролізу – розчинні речовини, то гідроліз відбувається зворотно; у випадку утворення малорозчинних та летких речовин – гідроліз необоротний.

Солі, утворені катіоном сильної основи й аніоном сильної кислоти (наприклад, LiBr , K_2SO_4 , NaCl , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), гідролізу не піддаються, тому що ні катіон, ні аніон солі не можуть при взаємодії з водою утворити молекули слабких електролітів ($\text{pH} = 7$).

Складаючи хімічні рівняння гідролізу, слід пам'ятати:

а) оскільки в обох частинах рівняння є слабкий електроліт, для переважної більшості солей гідроліз – процес оборотний;

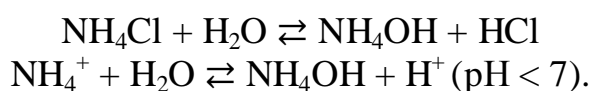
б) якщо йон солі, що взаємодіє з водою, багатозарядний, гідроліз протікає ступінчасто, причому число ступенів збігається із зарядом йона;

в) за винятком солей слабкої кислоти і слабкої основи гідроліз проходить переважно за першим ступенем;

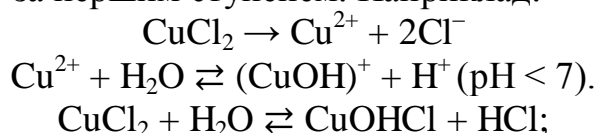
г) сумарний заряд лівої і правої частин йонних рівнянь гідролізу має бути однаковим.

Сумарний ефект гідролізу визначається природою катіонів і аніонів, що знаходяться в розчині.

Солі слабкої основи і сильної кислоти (наприклад, NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2 , FeSO_4 , SnCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3) гідролізуються по катіону і реакція супроводжується накопиченням H^+ -йонів:

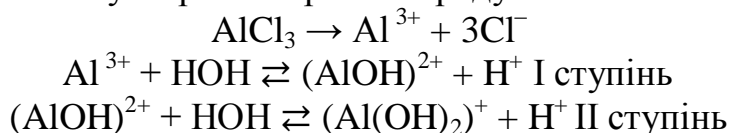


Гідроліз солей, утворених багатозарядним катіоном слабкої основи, відбувається переважно за першим ступенем. Наприклад:

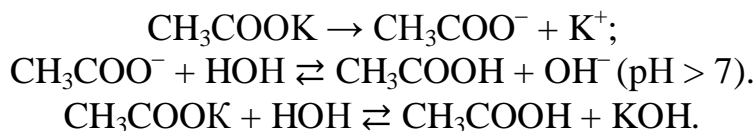


До утворення слабкої основи гідроліз зазвичай не доходить через накопичення в розчині H^+ -йонів.

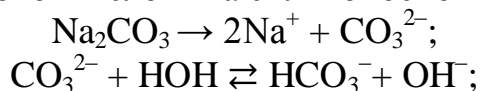
Якщо катіон багатозарядний, а аніон однозарядний (хлориди алюмінію, хрому (III), феруму (III) тощо), то з великою кількістю води гідроліз може відбуватися ступінчасто з утворенням різних продуктів.

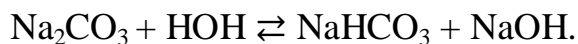


Солі, утворені сильною основою і слабкою кислотою (наприклад, CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S , K_3PO_4 тощо), гідролізуються по аніону:

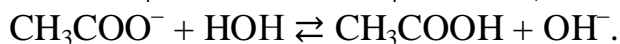
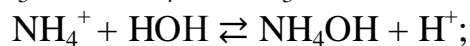


Внаслідок гідролізу цієї солі накопичується деякий надлишок гідроксид-йонів, тому $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$. Оскільки ацетатна кислота більш сильний електроліт ніж вода, то рівновага реакції зміщена ліворуч. Сіль гідролізована в незначній мірі. Солі, утворені сильною основою та слабкою багатоосновною кислотою, гідролізуються ступінчасто. Однак, гідроліз таких солей відбувається переважно за першим ступенем з утворенням кислої солі та сильної основи, оскільки утворені OH^- -йони перешкоджають перебігу гідролізу за другим ступенем з утворенням слабкої кислоти та сильної основи:





Солі, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ тощо) гідролізуються по катіону і по аніону:



Йони H^+ та OH^- нейтралізують один одного, тому рівновага в значній мірі зміщена праворуч.

Реакція середовища в розчинах солей утворених слабкою основою та слабкою кислотою залежить від порівняльної сили основи і кислоти. Якщо (основи) > (кислоти), то $\text{pH} > 7$; якщо (основи) < (кислоти), то $\text{pH} < 7$. У випадку гідролізу $\text{CH}_3\text{COONH}_4$: $(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, тому реакція водного розчину цієї солі буде слаболужною, майже нейтральною ($\text{pH} = 7-8$).

Якщо основа і кислота, що утворюють сіль, є малорозчинні, чи нестійкі, і розкладаються з утворенням летких продуктів, то в цьому випадку гідроліз солі протікає необоротно:



Сульфіди алюмінію, хрому (III), феруму (III), а також карбонати алюмінію, хрому (III), феруму (III) у розчині не існують, при взаємодії з водою відбувається повний гідроліз.

Ступінь гідролізу та Константа гідролізу.

Кількісно процес гідролізу характеризується ступенем гідролізу (α_2). та константою гідролізу (K_2).

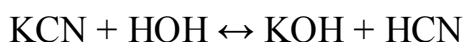
Ступінь гідролізу показує яка частина молекул розчиненої солі піддається гідролізу. Вона може набувати значень від 0 до 1. Це відношення числа молекул, які піддались гідролізу, до загального числа молекул солі у розчині.

Ступінь гідролізу залежить від хімічної природи кислоти (основи), що утвориться при гідролізі, і буде тим більше, чим слабкіша кислота (основа).

Ступінь гідролізу залежить від природи солі (природи катіону та аніону), температури, концентрації. У відповідності з принципом Ле-Шательє зі зменшенням концентрації солі, тобто з розведенням ступінь гідролізу збільшується.

Процес гідролізу – це ендотермічний процес, тому у відповідності з принципом Ле-Шательє з підвищенням температури гідроліз підсилюється. Отже для послаблення гідролізу треба готувати концентровані розчини та зберігати їх при низькій температурі, додавати у розчин солі один із продуктів гідролізу.

Константа гідролізу характеризує здатність даної солі піддаватися гідролізу. Чим слабкіше кислота (основа), сіль якої піддається гідролізові, тим більше K_2 , тим у більшій мірі перебігає гідроліз. Наприклад:



$$K_c = \frac{[\text{KOH}][\text{HCN}]}{[\text{KCN}]}$$

Оскільки гідроліз є оберненим процесом, то до нього застосовують закон діючих мас і його можна характеризувати константою гідролізу.

Для солей, які підлягають гідролізу за катіоном:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис. основи}}},$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – йонний добуток води, $K_{\text{дис. основи}}$ – константа дисоціації основи, що утворюється в результаті гідролізу.

Для солей, які підлягають гідролізу за аніоном:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис. кислоти}}},$$

де $K_{\text{дис. кислоти}}$ – константа дисоціації кислоти, що утворюється в результаті гідролізу.

Для солей, які підлягають гідролізу за катіоном та аніоном:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис. основи}} \cdot K_{\text{дис. кислоти}}}$$

Величини h та K_r взаємопов'язані, що відображає рівняння, аналогічне закону розведення Оствальда для слабких електролітів:

$$K_r = \frac{C_m \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де C_m – вихідна молярна концентрація солі у розчині.

За наведеними формулами можна зробити висновки:

- зі зменшенням концентрації солі ступінь гідролізу зростає;
- чим слабша кислота або основа, яка утворила сіль, тим більший ступінь гідролізу;
- швидкість гідролізу зростає з підвищенням температури, оскільки при цьому зростає значення (зростає концентрація H^+ та OH^- -йонів).

Гідроліз широко використовують для одержання таких цінних продуктів: глюкоза, крохмаль, мило, гліцерин, харчові органічні кислоти тощо.

Гідроліз більшості солей є оберненою реакцією, відповідно рівновага цього процесу залежить від усіх тих факторів, які впливають на рівновагу реакцій йонного обміну.

Наприклад, вона зміщується в бік розкладу вихідної солі при умові, що одержані продукти малорозчинні або леткі. Додаванням до системи надлишку однієї з утворених під час реакцій речовин, відповідно із принципом Ле-Шательє, зміщують рівновагу в бік вихідної солі.

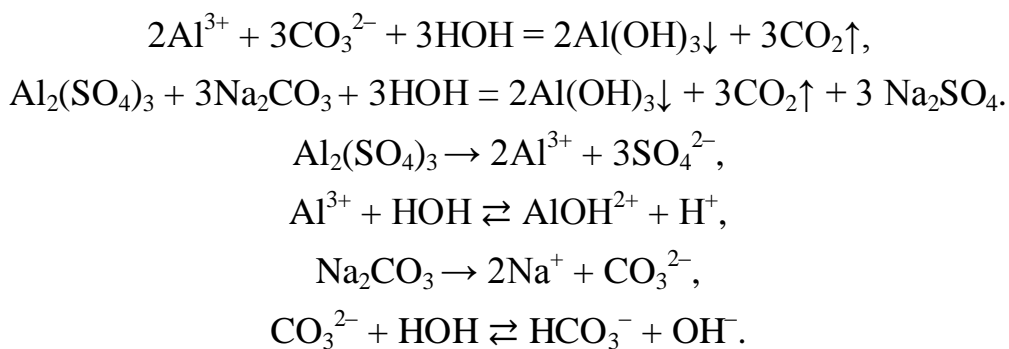
Розведення розчину (додавання надлишку води), навпаки, сприяє підсиленню гідролізу. Якщо до розчину гідролізованої солі додати реактив, який зв'язує утворені при гідролізі H^+ або OH^- -йони, то за принципом Ле-Шательє рівновага зміщується в бік підсилення гідролізу.

У цьому випадку гідроліз може перебігати до кінця з утворенням слабких основи та кислоти.

Якщо розглядати солі як продукт нейтралізації кислоти основою, то гідроліз – реакція, обернена нейтралізації. Якщо реакція нейтралізації перебігає з виділенням тепла (екзотермічна реакція), то гідроліз солей – реакція ендотермічна. Тому підвищення температури зміщує рівновагу реакції праворуч, тобто призводить до збільшення ступеня гідролізу.

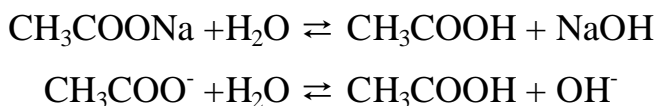
Сумісний гідроліз – взаємодія розчинів двох солей, які взаємно підсилюють гідроліз одна одної. Взаємодія в розчині двох солей, одна з яких утворена слабкою основою і сильною кислотою, а друга – сильною основою і слабкою кислотою, призводить до утворення осаду слабкої основи та малодисоційованої кислоти.

Якщо змішати розчини солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і Na_2CO_3 , то реакція перебігає за схемою:

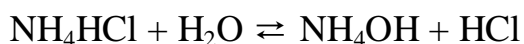


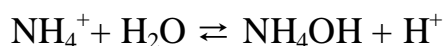
При змішуванні розчинів цих солей H^+ і OH^- -йони нейтралізують один одного, що призводить до взаємного підсилення гідролізу обох солей.

Гідроліз солі, освіченою слабкою кислотою і сильною основою:

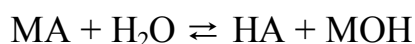


Таким чином, розчини солей, утворених слабкою кислотою і сильною основою, мають лужну реакцію. Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою:





Розчини солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою, мають кислу реакцію. У розглянутих випадках гідролізу піддається не вся кількість знаходиться в розчині солі, а тільки частина його. Частка речовини, що піддається гідролізу, - ступінь гідролізу – залежить від константи цієї рівноваги, а також від температури і від концентрації солі. У загальному вигляді НА – кислота; МОН – основа, МА – сіль. Тоді, рівняння реакції гідролізу:



$$K = [\text{HA}][\text{MOH}]/[\text{MA}][\text{H}_2\text{O}],$$

позначаючи $K [\text{H}_2\text{O}] = K_2$, отримаємо,

$$K_2 = [\text{HA}][\text{MOH}]/[\text{MA}],$$

де K_2 – константа гідролізу.

Її значення характеризує здатність солі піддаватися гідролізу, чим більше K_2 , тим більшою мірою протікає гідроліз. Для випадку солі, освіченою слабкою кислотою і сильною основою, константа гідролізу пов'язана з константою дисоціації кислоти $K_{\text{кисл.}}$ залежністю:

$$K_2 = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{кисл.}},$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води.

Чим слабше кислота, тим більшою мірою піддаються гідролізу її солі. Для солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою одержуємо:

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{осн.}}$$

Чим слабше основа, тим більшою мірою піддаються гідролізу освічені ними солі. Для солей, утворених слабкою кислотою і слабкою основою, константа гідролізу має вигляд:

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}$$

Ступенем гідролізу h називається частка електроліту, що піддалася гідролізу. Вона пов'язана з константою гідролізу $K_{\text{Г}}$ рівнянням

$$K_{\text{Г}} = h^2 C_{\text{м}}(1 - h).$$

Оскільки частина солі, що гідролізована дуже мала, а концентрація продуктів гідролізу незначна, то $h \ll 1$ і одержуємо $K_2 = h C_{\text{м}}$ або $h = \sqrt{K_2 / C_{\text{м}}}$. Таким чином, ступінь гідролізу тим більше, чим менше її концентрація.

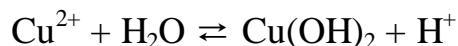
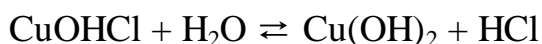
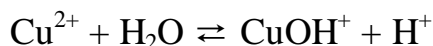
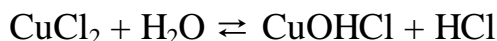
При гідролізі солей, утворених слабкою багатоосновною кислотою константа гідролізу по першому ступеню $K_{\text{Г},1}$ пов'язана з другою константою дисоціації кислоти, а константа гідролізу по другому ступеню $K_{\text{Г},2}$ – з першою

константою дисоціації кислоти.

$$K_{г,1} = K_{H_2O}/K_{2, \text{кисл.}}; \quad K_{г,2} = K_{H_2O}/K_{1, \text{кисл.}}$$

$$K_{г,1} > K_{г,2}.$$

З цієї причини гідроліз по першому ступеню завжди протікає більшою мірою, ніж по другій. Аналогічно протікає гідроліз солі, утвореної слабкою основою багатовалентного металу:



Гідроліз по другому ступеню протікає в нікчемно малому ступені. Особливо глибоко протікає гідроліз солей, утворених слабкою кислотою і слабкою основою. Якщо в розчин солі, що гідролізується ввести реактив, що зв'яже іони H^+ або OH^- , що утворюються при гідролізі, то відповідно до принципу Ле Шательє рівновага зміщується у бік посилення гідролізу; в результаті гідроліз може протікати повністю – до утворення кінцевих продуктів.

4. Сутність перебігу реакції окислення та відновлення. Методи електронного та іонно-електронного балансу.

Ступенем окислення або окисним числом називається заряд атома або іона елемента в сполученні, визначений як число електронів, зміщених від одного атома до інших (при (+) окисленні) або до одного атома від інших (при (–) окисленні).

Ступінь окислення елемента в з'єднанні визначається виходячи з таких положень:

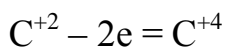
- ступінь окислення елементів в простих речовинах дорівнює нулю;
- в нейтральних молекулах сума ступенів окислення атомів дорівнює нулю;
- ступінь окислення лужних металів дорівнює (+1), металів головної підгрупи II групи, цинк і кадмій (+2);
- водень має ступінь окислення (+1), окрім гідридів металів NaNH_2 , CaH_2 .
- ступінь окиснення кисню в з'єднаннях рівний (–2), за винятком пероксидів (–1) і фторид кисню (+2).

Ступінь окислення часто не співпадає з валентністю (N^{-3} IV H_4).

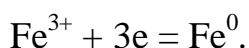
Окисно-відновними називаються такі реакції, в результаті яких змінюється ступінь окислення одного або декількох елементів, що входять до

складу реагуючих речовин.

Процес віддачі атомом, молекулою або іоном, електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окислення, називається **окисленням**



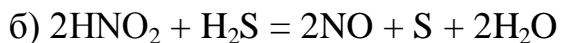
Атоми, молекули або іони, що віддають електрони називаються відновниками. Процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном, що супроводжується підвищенням ступеня окислення, називається **відновленням**, а частинки – окисниками.



Окислювально-відновні реакції діляться на міжмолекулярні, внутрішньо молекулярні і реакції самоокислення–самовідновлення (диспропорціювання).

Міжмолекулярні властиві елементам, які можуть мати, як вищий, так і низький ступінь окислення в з'єднаннях, де даний елемент проявляє проміжний ступінь окислення і здатністю вступати в реакції, як з окисниками, так і з відновниками.

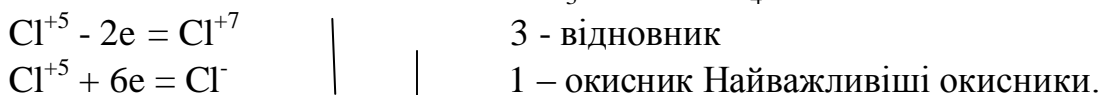
Приклад:



Внутрішньомолекулярні реакції – це реакції, коли в одному з'єднанні відбувається зміна ступеня окиснення біля різних атомів.



Реакції диспропорціювання – реакції, коли відбувається зміна ступеня окислення біля одного елемента, що має проміжний ступінь окислення в ході реакції, частина окислюється, а друга частина відновлюється.



1. Типові неметали (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2) в елементарному стані, відновлюючись до ступеня окислення (-1), кисень до (-2).

2. Оксигеновмісні кислоти і їх солі ($\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, $\text{HNO}_{3\text{конц}}$), $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Mn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$ і оксид Mn^{+4}O_2

3. Оксигеновмісні кислоти галогенів і їх солі ($\text{H}^{+1} \text{O}^{-2}\text{Cl}^{+1}$, $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{+5}\text{O}^{-2}_3$,

$\text{HBr}^{+5}\text{O}_3^{-2}$).

4. Елементом – окисником в соляній кислоті і розбавленій сірчаній служить гідроген, в азотній – нітроген, в концентрованій сульфатній – сульфур.

Найважливіші відновники.

1. Серед елементарних речовин – активні метали (лужні, лужноземельні, Zn , Al , Fe і ін.), водень, вуглець, фосфор, кремній.

2. У безкисневих кислотах (HCl , HBr , HI , H_2S) і їх солях носіями відновної функції є аніони.

3. Гідриди лужних і лужноземельних металів.

4. Метали в низькому ступені окислення (іони Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{+1} і ін.).

Складання рівнянь окислювально-відновних реакцій методом електронного балансу засновано на порівнянні ступенів окислення атомів в початкових і кінцевих речовинах. Основна вимога – число електронів, відданих відновником, повинне дорівнювати числу електронів, приєднаних окислювачем. Якщо необхідно, то для зрівнювання числа відданих і прийнятих електронів, вводяться додаткові множники, які є коефіцієнтами в рівнянні реакції.

При складанні рівнянь дотримуються наступної послідовності:

1. Записують формули початкових і кінцевих речовин з вказівкою ступенів окислення частинок, що змінили ступінь окислення.

2. Знаходять окисник і відновник.

3. Складають рівняння електронного балансу.

4. З рівняння електронного балансу знаходять коефіцієнти для відновника і окисника.

5. Зрівнюють метали.

6. Зрівнюють неметали (кислотні залишки), окрім водню і кисню.

7. Зрівнюють гідроген.

8. Зрівнюють кисень.

Правильність складеного рівняння перевіряють підрахунком числа атомів кожного елементу в лівій і правій частинах, яке повинне бути однаковим.