

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ



Реакции обмена в растворах электролитов

Протекание реакций обмена в растворах электролитов обуславливается присутствующими в растворе *ионами*.

Реакция обмена в растворе между двумя электролитами протекает в том случае, если выполняется хотя бы одно из следующих **условий**:

- ✓ образование малорастворимого соединения (осадка);
- ✓ образование малодиссоциирующего соединения (слабого электролита);
- ✓ выделение газа.

Гидролиз соли –
обменное взаимодействие
соли с водой, приводящее
к образованию *слабого*
электролита.

Гидролизу подвергаются *растворимые* соли, образованные:

- ✓ **слабым** основанием и **сильной** кислотой
(гидролиз по катиону);
- ✓ **сильным** основанием и **слабой** кислотой
(гидролиз по аниону);
- ✓ **слабым** основанием и **слабой** кислотой
(гидролиз по катиону и аниону).

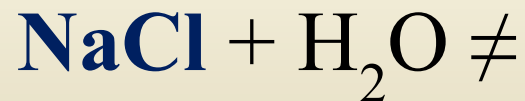
Т.е. гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят ионы, являющиеся производными слабых электролитов.

Гидролизу **не** *подвергаются* соли, образованные **сильным** основанием и **сильной** кислотой:



NaOH – сильное основание

HCl – сильная кислота



pH = 7 (нейтральная среда).

Правила гидролиза:

1. В гидролизе участвуют только катионы слабого основания или анионы слабой кислоты.
2. Гидролиз солей, содержащих многозарядные катионы и анионы, протекает ступенчато, причем преимущественно по первой ступени. Продуктами гидролиза являются основные или кислые соли.
3. При составлении ионно-молекулярных уравнений сильные электролиты записываются в виде ионов, слабые – в виде молекул.
4. В большинстве случаев гидролиз – обратимый процесс.
5. В большинстве случаев реакции гидролиза приводят к изменению pH раствора.

Примеры:

1. Соль образована **слабым** основанием и сильной кислотой.

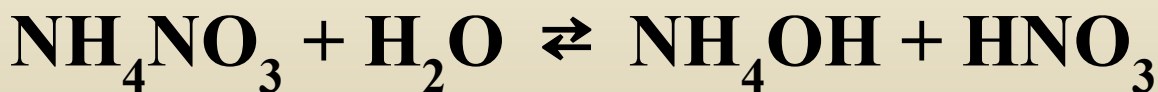
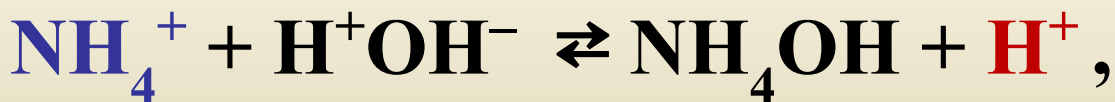


NH_4OH – *слабое* основание

HNO_3 – сильная кислота



гидролиз по катиону NH_4^+



HNO_3 – сильная к-та $\rightarrow \text{pH} < 7$ (кислая среда)

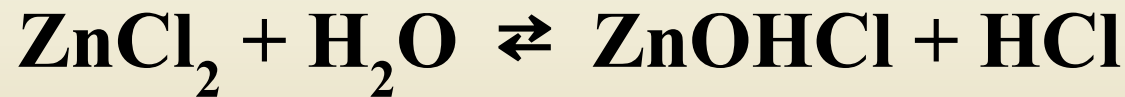
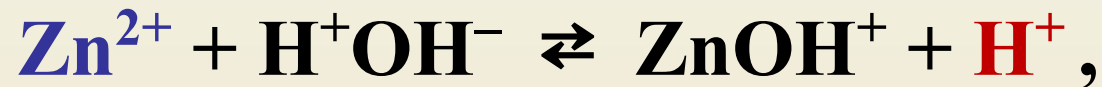


$\text{Zn}(\text{OH})_2$ – *слабое* основание

HCl – сильная кислота

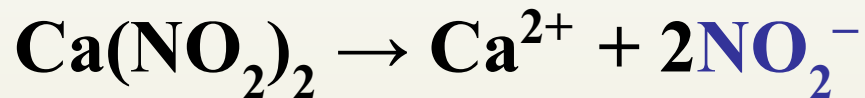


гидролиз по катиону Zn^{2+}



HCl – сильная к-та $\rightarrow \text{pH} < 7$ (кислая среда)

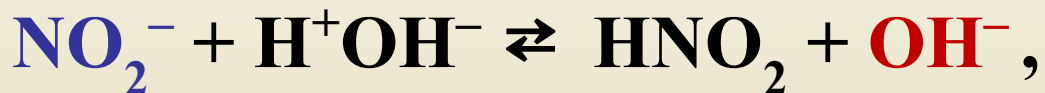
2. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильное основание

HNO_2 – *слабая* кислота 

гидролиз по аниону NO_2^-



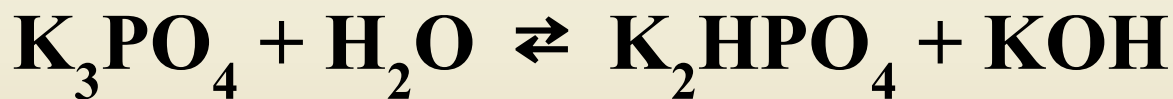
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильное осн-е  $\text{pH} > 7$ (щелочн. среда)



КОН – сильное основание

H₃PO₄ – *слабая* кислота 

гидролиз по аниону **PO₄³⁻**



КОН – сильное осн-е  **pH > 7** (щелочн. среда)

!!! Процесс гидролиза **много-**
зарядных ионов (для 1-го и 2-го
случаев) протекает по первой
ступени.

Продуктами гидролиза будут
основные соли, если гидролизуется
многозарядный катион, и **кислые**
соли, если гидролизуется **много-**
зарядный анион.

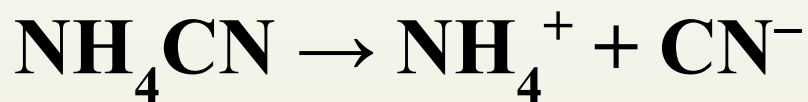
ЛР 2, опыт № 3

При гидролизе каких солей образуются основные и кислые соли?

Основные соли образуются при ступенчатом гидролизе солей, образованных **многокислотными** слабыми основаниями ($\text{Cu}(\text{OH})_2$): **CuOHCl** .

Кислые соли образуются при ступенчатом гидролизе солей, образованных **многоосновными** слабыми кислотами (H_2CO_3): **NaHCO_3** .

3. Соль образована **слабым** основанием и **слабой** кислотой.



NH_4OH – *слабое* основание

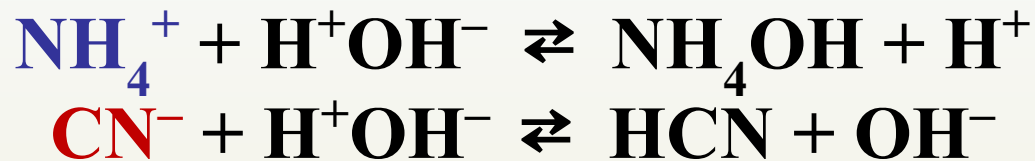
HCN – *слабая* кислота



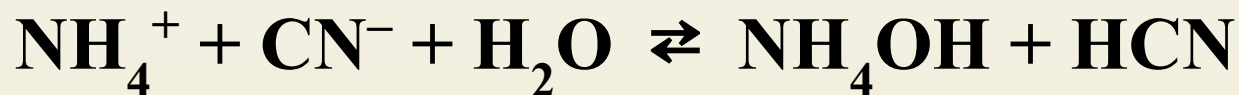
гидролиз и по катиону NH_4^+ , и по аниону CN^-

В результате гидролиза такой соли **образуются** **слабое основание** и **слабая кислота**.

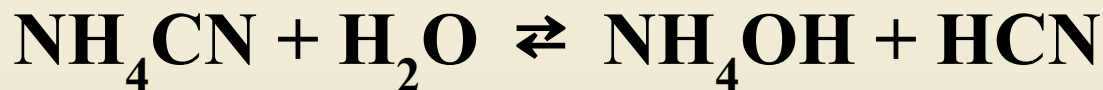
Ионно-молекулярные уравнения гидролиза ионов:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Молекулярное уравнение гидролиза:



Среда растворов таких солей близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$. Для более точного определения pH нужно сравнить $K_{\text{д}}$ слабых электролитов.

Чем больше K_d , тем сильнее электролит.

$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} > K_d(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$, то среда раствора соли NH_4CN будет слабощелочной, $\text{pH} > 7$.

- Если образующееся **основание** – более **сильный** электролит, чем кислота, среда будет **щелочной** ($\text{pH} > 7$).
- Если образующаяся **кислота** – более **сильный** электролит, чем основание, среда будет **кислой** ($\text{pH} < 7$).

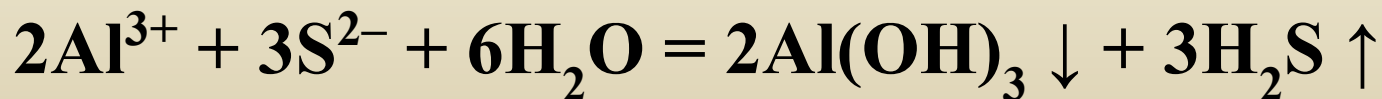
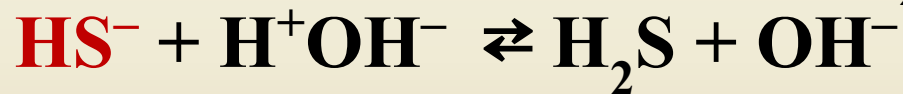
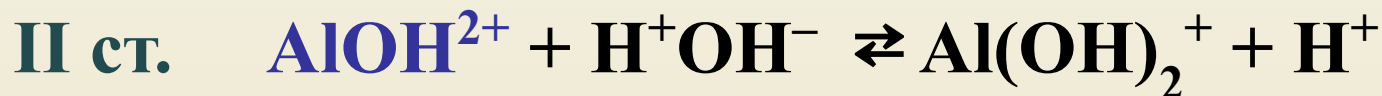
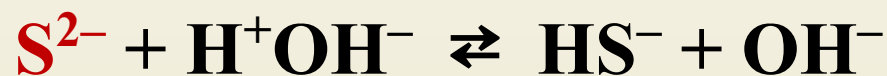


$\text{Al}(\text{OH})_3$ – *слабое* основание

H_2S – *слабая* кислота



гидролиз и по катиону Al^{3+} , и по аниону S^{2-}



!!!

По **первой** ступени:
сильное + слабая
слабое + сильная

По **всем** ступеням:
слабое + слабая

Совместный гидролиз двух солей (необратимый гидролиз)

При **сливании** водных растворов двух солей, имеющих **разную природу**, т.е. одна образована сильным основанием и **слабой кислотой**, а другая – **слабым основанием** и сильной кислотой, происходит совместный гидролиз этих солей.

У одной соли гидролиз идет по аниону, у другой – по катиону. Образующиеся ионы H^+ и OH^- нейтрализуют друг друга, и равновесие каждой из ступеней гидролиза смещается **вправо**, т.е. гидролиз усиливается и в некоторых случаях идет до конца.



$\text{Al}(\text{OH})_3$ – *слабое* основание,

H_2SO_4 – сильная кислота

NaOH – сильное основание,

H_2S – *слабая* кислота

I ступень: $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$

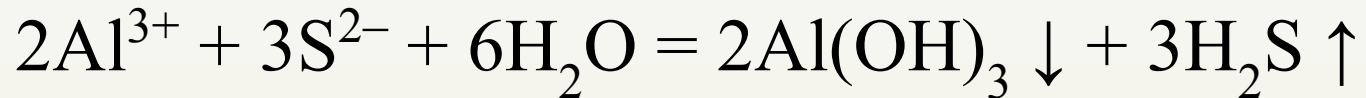
$\text{S}^{2-} + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$

II ступень: $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \dots\dots$

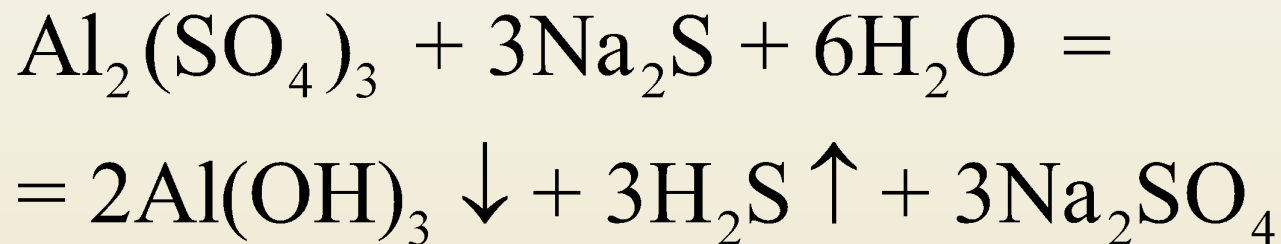
$\text{HS}^- + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \dots\dots$

III ступень: $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \dots\dots$

Суммарное ионно-молекулярное уравнение:



Молекулярное уравнение:



В результате реакции образуется осадок и газ (протекает **необратимый** гидролиз).

**Количественные
характеристики гидролиза:**

- ✓ константа гидролиза K_T ;
- ✓ степень гидролиза h .

Константа гидролиза K_{Γ} – константа равновесия процесса гидролиза, характеризует глубину его протекания.

K_{Γ} *зависит* от:

- природы соли,
- температуры.

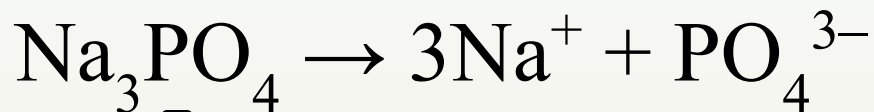
K_{Γ} *не* *зависит* от:

- концентрации раствора.

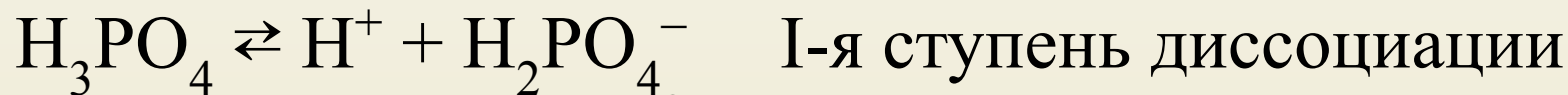
Константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды к константе диссоциации слабого электролита с номером ступени, численно равным заряду гидролизующегося иона Z .

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}Z}(\text{эл-та})}$$

Гидролиз:

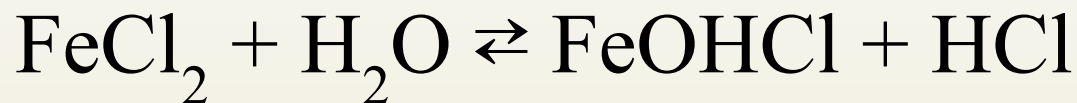


Диссоциация:



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д III}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

Гидролиз:



Диссоциация:



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д II}}(\text{Fe}(\text{OH})_2)}$$

!!!

При расчете константы
гидролиза нужно
брать K_D слабого
электролита по
последней ступени
диссоциации.

Степень гидролиза (h) – отношение количества прогидролизованной соли ($C_{\text{гидр}}$) к общему количеству соли в растворе (C_0):

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_0}.$$

Степень гидролиза характеризует долю ионов, подвергшихся гидролизу.

h *зависит* от:

- ✓ природы соли,
- ✓ температуры,
- ✓ концентрации раствора.

**Степень и константа гидролиза
связаны соотношением:**

$$K_{\Gamma} = h^2 \cdot C_{\text{M}}$$

ИЛИ

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{M}}}}$$

Концентрация ионов H^+ и OH^- в растворе соли:

$$C_{\text{H}^+} = h C_M$$

$$C_{\text{OH}^-} = h C_M$$

Расчет **pH**:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}$$

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

Пример: Вычислите pH 0,2 н. раствора Na_2CO_3 .

Алгоритм решения задач на pH соли

1. Записать ур-ние гидролиза (образуется H^+ или OH^-).
2. C_M (если не дана по условию)
3. K_Γ (K_D по последней ступени!)
4. h
5. H^+ (pH < 7): $C_{\text{H}^+} \rightarrow \text{pH}$
 OH^- (pH > 7): $C_{\text{OH}^-} \rightarrow \text{pOH} \rightarrow \text{pH}$

Факторы, влияющие на глубину протекания гидролиза

Глубина протекания гидролиза зависит от следующих факторов:

1. Природа соли (сила электролитов, образующих соль).

Чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше его константа диссоциации), тем больше константа гидролиза и тем **глубже** протекает процесс.

2. Температура.

Гидролиз является **эндотермическим** процессом, поэтому с повышением температуры константа гидролиза увеличивается, в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие смещается вправо и гидролиз усиливается.

3. Концентрация гидролизующейся соли.

Уменьшение концентрации гидролизующейся соли в растворе (разбавление раствора) приводит к возрастанию степени гидролиза и гидролиз усиливается.

4. Наличие одноименных или разноименных ионов (введение в раствор ионов H^+ или OH^-).

Введение ионов, **одноименных** тем, которые присутствуют в растворе, приводит к смещению равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье влево, т.е. к **подавлению** гидролиза.

Если в раствор вводить ионы, **противоположные** образующимся, то гидролиз **усилится**, так как из сферы реакции выводятся продукты гидролиза за счет образования слабого электролита (H_2O).



Для *усиления* процесса гидролиза

следует:

- ✓ повысить температуру;
- ✓ разбавить раствор;
- ✓ ввести *разноименные* ионы:

если соль гидролизуется по аниону (есть ионы OH^-) – подкислить раствор (+ HCl);

если соль гидролизуется по катиону (есть ионы H^+) – добавить щелочь (+ NaOH).



Для *подавления* процесса гидролиза

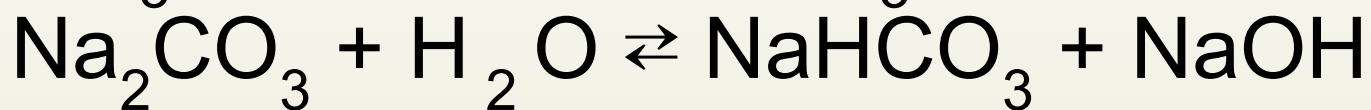
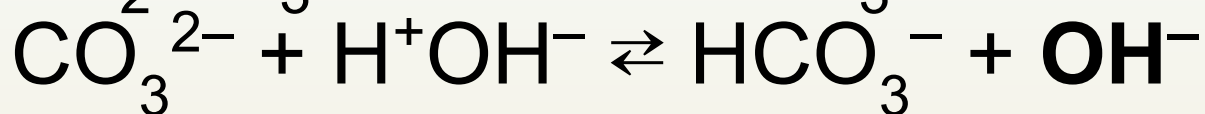
следует:

- ✓ охладить раствор;
- ✓ увеличить концентрацию соли в растворе;
- ✓ ввести *одноименные* ионы:

если соль гидролизуеться по аниону (есть ионы OH^-) – добавить щелочь (+ NaOH);

если соль гидролизуеться по катиону (есть ионы H^+) – подкислить раствор (+ HCl).

Пример:



Усилить гидролиз соли (\rightarrow):

- ✓ T ↑
- ✓ + H₂O
- ✓ + HCl

Подавить гидролиз соли (\leftarrow): ...