

# 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).

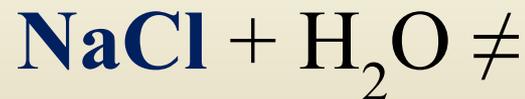
Т.е. гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят ионы, являющиеся производными слабых электролитов.

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.



$\text{NH}_4\text{OH}$  – *слабое* основание

$\text{HNO}_3$  – сильная кислота



гидролиз по катиону  $\text{NH}_4^+$



$\text{HNO}_3$  – сильная к-та  $\rightarrow \text{pH} < 7$  (кислая среда)

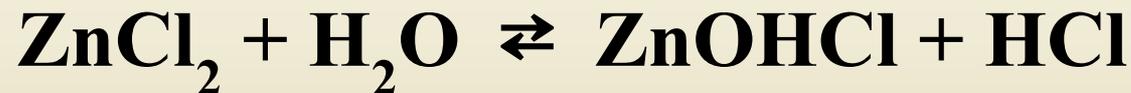


$\text{Zn}(\text{OH})_2$  – *слабое* основание

$\text{HCl}$  – сильная кислота

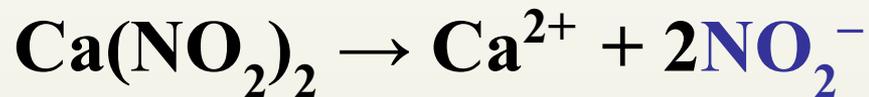


гидролиз по катиону  $\text{Zn}^{2+}$



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

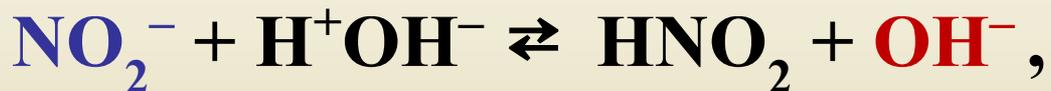
**2. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.**



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

$\text{HNO}_2$  – *слабая* кислота 

гидролиз по аниону  $\text{NO}_2^-$



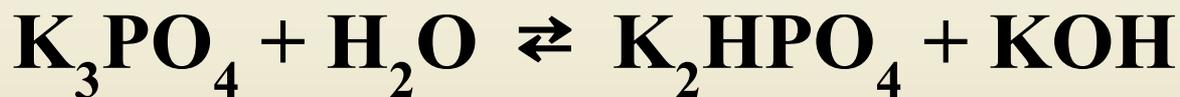
$\text{Ca}(\text{OH})_2$  – сильное осн-е   $\text{pH} > 7$  (щелочн. среда)



**КОН** – сильное основание

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** – *слабая* кислота 

гидролиз по аниону **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**



**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 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ):  **$\text{CuOHCl}$** .

**Кислые** соли образуются при ступенчатом гидролизе солей, образованных **многоосновными** слабыми кислотами ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ):  **$\text{NaHCO}_3$** .

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



$\text{NH}_4\text{OH}$  – *слабое* основание

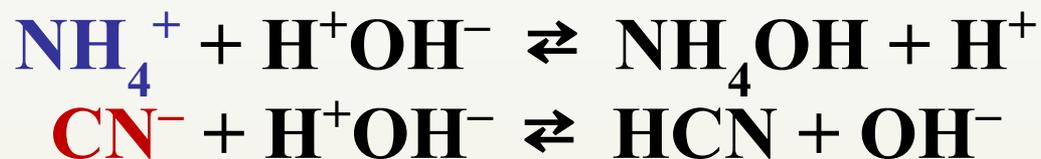
$\text{HCN}$  – *слабая* кислота



гидролиз и по катиону  $\text{NH}_4^+$ , и по аниону  $\text{CN}^-$

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  $\text{pH}$  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  $\text{NH}_4\text{CN}$  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** ( $\text{pH} < 7$ ).

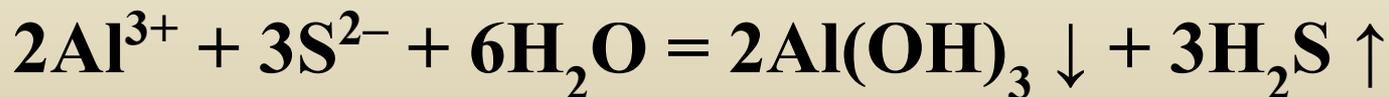
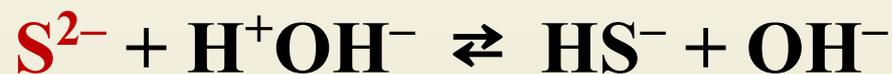


$\text{Al}(\text{OH})_3$  – *слабое* основание

$\text{H}_2\text{S}$  – *слабая* кислота



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



!!!

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  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  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,

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная кислота

$\text{NaOH}$  – сильное основание,

$\text{H}_2\text{S}$  – *слабая* кислота

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

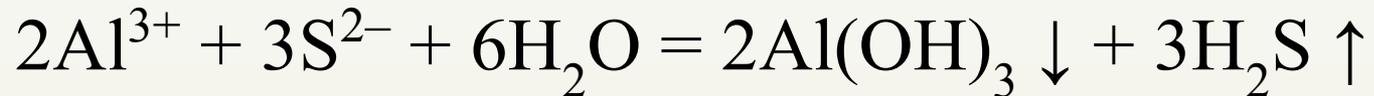
$\text{S}^{2-} + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$

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

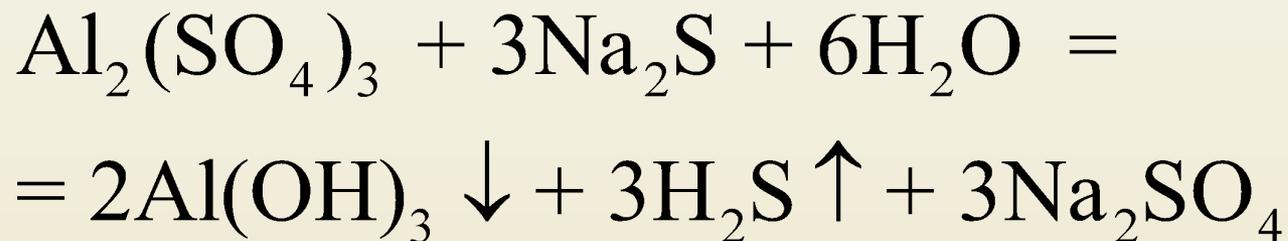
$\text{HS}^- + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \dots\dots$

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  $K_{\Gamma}$  – константа равновесия процесса гидролиза, характеризует глубину его протекания.**

**$K_{\Gamma}$  *зависит* от:**

- природы соли,
- температуры.

**$K_{\Gamma}$  *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:

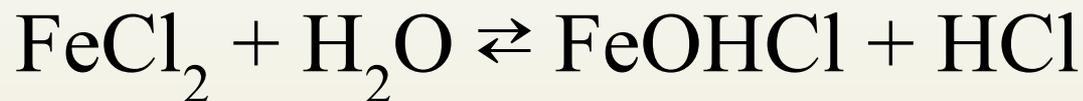


## Диссоциация:



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

### *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  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## Алгоритм решения задач на pH соли

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

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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



Для *усиления* процесса гидролиза

следует:

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

если соль гидролизуется по аниону (есть ионы  $\text{OH}^-$ ) – подкислить раствор (+  $\text{HCl}$ );

если соль гидролизуется по катиону (есть ионы  $\text{H}^+$ ) – добавить щелочь (+  $\text{NaOH}$ ).



## Для *подавления* процесса гидролиза

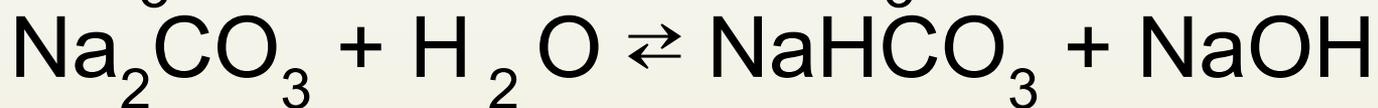
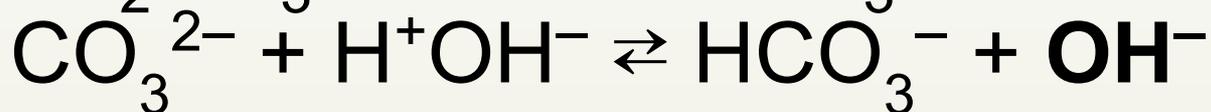
следует:

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

если соль гидролизуеться по аниону (есть ионы  $\text{OH}^-$ ) – добавить щелочь (+  $\text{NaOH}$ );

если соль гидролизуеться по катиону (есть ионы  $\text{H}^+$ ) – подкислить раствор (+  $\text{HCl}$ ).

## Пример:



**Усилить** гидролиз соли ( $\rightarrow$ ):

- ✓ T ↑
- ✓ + H<sub>2</sub>O
- ✓ + HCl

**Подавить** гидролиз соли ( $\leftarrow$ ): ...