ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Реакции обмена в растворах электролитов

Протекание реакций обмена в растворах электролитов обусловливается 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**:

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

NaOH – сильное основание

HCl – сильная кислота

$$NaCl + H_2O \neq$$

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 явл-ся 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.

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$

NH_4OH – *слабое* основание

HNO_3 – сильная кислота $\rightarrow$

гидролиз *по катиону* NH_4^+

$$NH_4^+ + H^+OH^- \rightleftarrows NH_4OH + H^+,$$

$$NH_4NO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HNO_3$$

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

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$$

$Zn(OH)_2$ – ***слабое*** основание

HCl – сильная кислота →

гидролиз ***<u>по катиону</u>*** **Zn^{2+}**

$$Zn^{2+} + H^+OH^- \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+,$$

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows ZnOHCl + HCl$$

HCl – сильная к-та → **pH < 7** (кислая среда)

2. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.

$$Ca(NO_2)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_2^-$$

$Ca(OH)_2$ – сильное основание

HNO_2 – ***слабая*** кислота →

гидролиз *<u>по аниону</u>* **NO_2^-**

$$NO_2^- + H^+OH^- \rightleftarrows HNO_2 + OH^-,$$

$$Ca(NO_2)_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2HNO_2 + Ca(OH)_2$$

$Ca(OH)_2$ – сильное осн-е → **pH > 7** (щелочн. среда)

$$K_3PO_4 \rightarrow 3K^+ + PO_4^{3-}$$

KOH – сильное основание

H_3PO_4 – ***слабая*** кислота →

гидролиз ***<u>по аниону</u>*** PO_4^{3-}

$$PO_4^{3-} + H^+OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-,$$

$$K_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows K_2HPO_4 + KOH$$

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

!!! **Процесс гидролиза многозарядных ионов** (для 1-го и 2-го случаев) **протекает по <u>первой</u> ступени.**

Продуктами гидролиза будут **основные** соли, если гидролизуется **многозарядный катион**, и **кислые** соли, если гидролизуется **многозарядный 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 ($Cu(OH)_2$): **$CuOHCl$**.

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

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.

$$NH_4CN \rightarrow NH_4^+ + CN^-$$

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:

$$NH_4^+ + H^+OH^- \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$$CN^- + H^+OH^- \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Суммарное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

$$NH_4^+ + CN^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN$$

Молекулярное уравнение гидролиза:

$$NH_4CN + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN$$

Среда растворов таких солей близка к нейтральной, pH ≈ 7. Для более точного определения pH нужно сравнить $K_д$ слабых электролитов.

Чем больше $K_д$, тем сильнее электролит.

$K_д(NH_4OH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5} > K_д(HCN) = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$, то среда раствора соли **NH_4CN** будет слабощелочной, **pH > 7**.

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

$$Al_2S_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3S^{2-}$$

$Al(OH)_3$ – *слабое* основание
H_2S – *слабая* кислота
гидролиз и *по катиону* Al^{3+}, и *по аниону* S^{2-}

I ст. $Al^{3+} + H^+OH^- \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$

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

II ст. $AlOH^{2+} + H^+OH^- \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$

$HS^- + H^+OH^- \rightleftarrows H_2S + OH^-$

III ст. $Al(OH)_2^+ + H^+OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+$

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

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

!!!

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.

$$Al_2(SO_4)_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$$

$Al(OH)_3$ – ***слабое*** основание,

H_2SO_4 – сильная кислота

$NaOH$ – сильное основание,

H_2S – ***слабая*** кислота

<u>I ступень</u>: $Al^{3+} + H^+OH^- \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$

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

<u>II ступень</u>: $AlOH^{2+} + H^+OH^- \rightleftarrows$ ……

$HS^- + H^+OH^- \rightleftarrows$ ……

<u>III ступень</u>: $Al(OH)_2^+ + H^+OH^- \rightleftarrows$ ……

Суммарное ионно-молекулярное уравнение:

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

Молекулярное уравнение:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2S + 6H_2O =$$

$$= 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow + 3Na_2SO_4$$

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

Количественные характеристики гидролиза:

- ✔ константа гидролиза $K_Г$;
- ✔ степень гидролиза h.

Константа гидролиза $K_Г$ – константа равновесия процесса гидролиза, **характеризует глубину его протекания.**

$K_Г$ ***зависит*** от:

- природы соли,
- температуры.

$K_Г$ ***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**.

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{дZ}(\text{слаб. эл-та})}$$

Гидролиз:

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

$\mathbf{PO_4^{3-}} + H^+OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$; pH > 7

$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH$

Диссоциация:

$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ I-я ступень диссоциации

$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$ II-я ступень диссоциации

$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ III-я ступень диссоциации

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д\ III}(H_3PO_4)}$$

Гидролиз:

$FeCl_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2Cl^-$

$\mathbf{Fe^{2+}} + H^+OH^- \rightleftarrows FeOH^+ + H^+;$ pH < 7

$FeCl_2 + H_2O \rightleftarrows FeOHCl + HCl$

Диссоциация:

$Fe(OH)_2 \rightleftarrows FeOH^+ + OH^-$ I-я ступень диссоциации

$FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-$ II-я ступень диссоциации

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д\,II}(Fe(OH)_2)}$$

!!!

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

Степень гидролиза (h) – отношение количества прогидролизовавшейся соли ($C_{гидр}$) к общему количеству соли в растворе (C_o):

$$h = \frac{C_{гидр}}{C_0}.$$

Степень гидролиза характеризует долю ионов, подвергшихся гидролизу.

h ***зависит*** от:

✔ **природы соли**,

✔ **температуры**,

✔ **концентрации раствора**.

Степень и константа гидролиза связаны соотношением:

$$К_{Г} = h^{2} \cdot С_{М}$$

или

$$h = \sqrt{\frac{К_{Г}}{С_{М}}}$$

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

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

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

Расчет **pH:**

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

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

$$pH + pOH = 14$$

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. $K_г$ (*$K_Д$ по последней ступени!*)
4. h
5. H^+ (pH < 7): C_{H^+} → pH

   OH^- (pH > 7): C_{OH^-} → pOH → 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 гидролизуется по аниону (есть ионы OH^-) – добавить щелочь (+ NaOH);

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

Пример:

$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$;

$CO_3^{2-} + H^+OH^- \rightleftarrows HCO_3^- + \mathbf{OH^-}$

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$

Усилить гидролиз соли (→):

✔ **T ↑**

✔ **+ H_2O**

✔ **+ HCl**

Подавить гидролиз соли (←): …