

## Лекция №9 Гидролиз солей

**Гидролиз солей** – химическое взаимодействие ионов солей с водой, во многих случаях сопровождающееся изменением реакционной среды (из нейтральной в кислую или щелочную).

Причина гидролиза лежит в том, что ионы соли с ионами воды образуют *малодиссоциирующие комплексы* (ионы или молекулы). Реакции гидролиза всегда направлена в сторону образования таких комплексов.

При гидролизе соли какие-то из ее ионов (катионы металлов или анионы кислотных остатков) соединяются с  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  из молекул воды с образованием **слабого электролита** (малодиссоциирующего соединения).

Химическое равновесие процесса диссоциации воды смещается вправо:



Поэтому в водном растворе соли появляется избыток свободных ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , и раствор соли показывает кислую или щелочную среду.

Гидролиз – процесс обратимый для большинства солей. В состоянии равновесия только небольшая часть ионов соли гидролизуются.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза ( $h_{гидр}$ ).

**Степень гидролиза** – отношение числа гидролизированных молекул к общему числу растворённых молекул:

$$h_{гидр} = (n \times 100\%) / N,$$

где  $n$  – число молекул соли, подвергшихся гидролизу;

$N$  – общее

Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры. При разбавлении раствора, повышении его температуры степень гидролиза увеличивается.

## **Степень гидролиза соли определяется следующими факторами:**

1. Так как гидролиз - процесс эндотермический, то повышение температуры усиливает гидролиз.
2. Чем слабее кислота и/или основание, образующиеся при гидролизе, тем выше степень гидролиза их солей.
3. Чем меньше молярная концентрация соли, тем степень гидролиза выше, т.е. с разбавлением гидролиз усиливается.

Также количественной характеристикой гидролиза может служить **константа гидролиза**.

Константа гидролиза ( $K_r$ ) и степень гидролиза ( $h$ ) связаны соотношением

$$K_2 = C_{\text{соли}} \cdot h^2 / (1-h),$$

где  $C_{\text{соли}}$  - молярная концентрация соли в растворе.

Если  $h \ll 1$ , то

$$K_2 = C_{\text{соли}} \cdot h^2;$$

$$h = \sqrt{K_{\text{соли}} / C}$$

Константа гидролиза характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу; чем больше  $K_{\text{гидр}}$ , тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты с основанием.

**В зависимости от силы исходной кислоты и исходного типа основания соли можно разделить на 4 типа:**

**1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой:**

$\text{NaCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KCN}$ .

**2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой:**

$\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CoI}_2$ .

**3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием:**

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ .

**4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием:**

$\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaI}_2$ .

Рассмотрим важнейшие случаи гидролиза солей:

### 1. Соль образована сильным основанием или слабой кислотой

Эти соли образованы катионом сильного основания и *анионом слабой кислоты*, который связывает катион водорода из молекулы воды, образуя слабую кислоту.



Здесь KOH – сильное основание хорошо, диссоциирующее в воде, а HCN – слабая кислота, распадающаяся на ионы лишь в очень малой степени. Раствор приобретает щелочную реакцию вследствие наличия в нём свободных гидроксильных ионов, т.е.  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  и  $\text{pH} > 7$ .

**pH > 7, среда щелочная, гидролиз по аниону**

Таким образом, водные растворы всех солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, характеризуются **щелочной реакцией среды**.

**Константа гидролиза** соли сильного основания и слабой кислоты рассчитывается по формуле

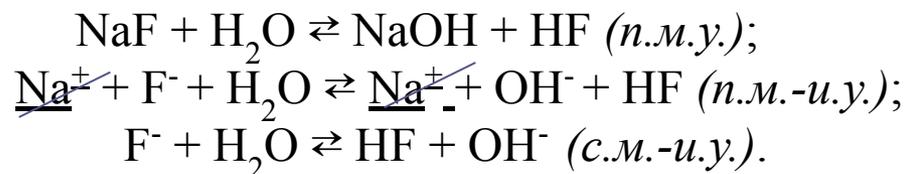
$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{кисл}}$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды,  
 $K_{\text{кисл}}$  – константа диссоциации слабой кислоты.

**Расчет pH в растворе** соли сильного основания и слабой кислоты осуществляют по формуле

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Например,



$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

$K_{\text{W}}$  – ионное произведение воды

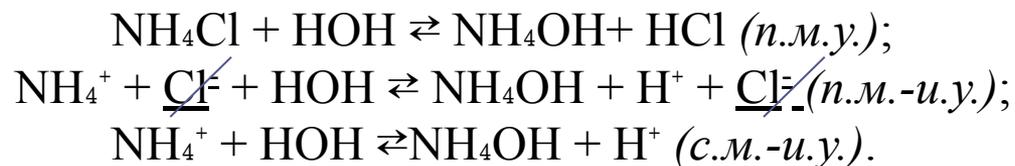
$$\underbrace{[\text{H}_2\text{O}]}_{K_{\text{гидр}}} K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{F}^-][\text{H}^+]} = K_{\text{W}} \cdot 10^{-14} / K_{\text{дис.}(\text{HF})}$$

Константа диссоциации кислоты

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{W}} / K_{(\text{HF})}$$

2. **Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.** Например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  и др.

В этом случае в процессе гидролиза главную роль играет **катион соли**. Анион же соли не связывает  $\text{H}^+$  ионов воды и практически в реакции гидролиза не участвует.



$\text{NH}_4\text{OH}$  – основание слабое, малодиссоциирующее;  $\text{HCl}$  – кислота сильная, распадается на ионы в высокой степени. Вследствие этого в растворе  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  и  $\text{pH} < 7$ ; раствор приобретает кислую среду.

**$\text{pH} < 7$ , среда кислая, гидролиз по катиону**

Таким образом, водные растворы всех солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, характеризуются **кислой реакцией среды**.

**Константа гидролиза** соли сильной кислоты и слабого основания рассчитывается по формуле

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{осн}},$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды,  
 $K_{\text{осн}}$  – константа диссоциации слабого основания.

**Расчет pH в растворе** соли слабого основания и сильной кислоты осуществляют по формуле

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

где  $C_{\text{соли}}$  – молярная концентрация соли.

### 3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ ).

Эти соли образованы *катионом слабого основания* и *анионом слабой кислоты*. В этом случае в реакции гидролиза участвуют **и катион, и анион соли**, они связывают  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  воды:



Константы диссоциации уксусной кислоты ( $1,76 \cdot 10^{-5}$ ) и гидроксида аммония ( $1,79 \cdot 10^{-5}$ ) близки между собой. Реакция среды в растворах такой соли близка к нейтральной. У других солей такого типа может быть слабокислой или слабощелочной и определяется способностью к диссоциации продуктов гидролиза: слабой кислоты и слабого основания.

**pH~7, среда практически нейтральная, гидролиз и по катиону, и по аниону.**

Таким образом, водные растворы всех солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, характеризуются **реакцией среды, близкой к нейтральной**.

**Константа гидролиза** соли слабого однокислотного основания и слабой одноосновной кислоты:

$$K_{\Gamma} = [K_{\text{б}} / (K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}})].$$

**Расчет pH в растворе** соли слабого основания и слабой кислоты:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}}.$$

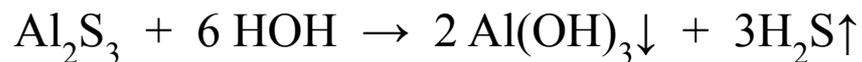
4. **Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами** (NaCl, KNO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), не содержат ионов, способных к взаимодействию с водой, поэтому гидролизу не подвергаются.

**Реакция среды** в растворе таких солей **нейтральная (pH=7)**.

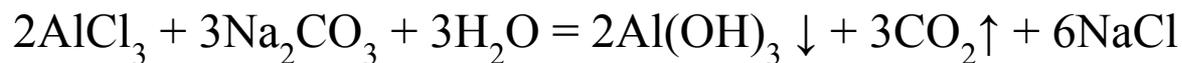
Все эти 4 примера были случаями **обратимого гидролиза**.

Различают так же **необратимый (полный) гидролиз**.

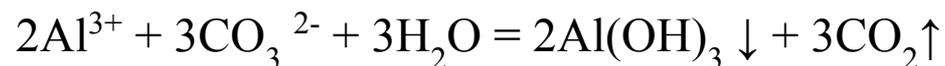
Соли, образованные слабым нерастворимым основанием и слабой летучей кислотой (Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), могут подвергаться **необратимому разложению** водой, если в продуктах образуются осадки и выделяется газ. Водные растворы таких солей не существуют.



**Полный гидролиз** происходит также при совместном присутствии в водном растворе двух типов солей (соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, и соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой).  
Например,



или

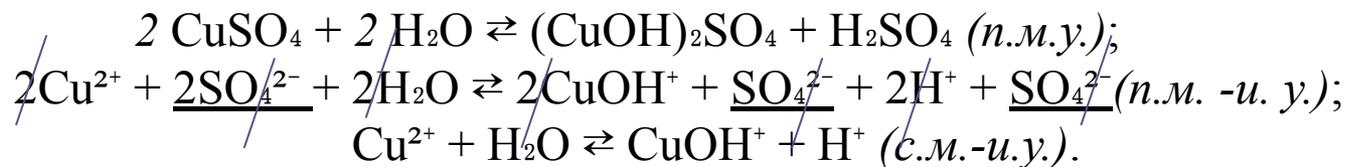


## Гидролиз по многозарядному катиону.

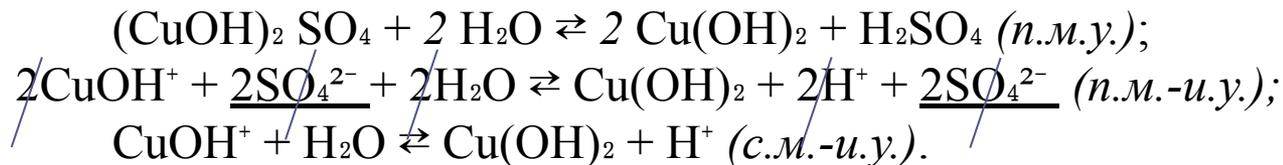
Соль диссоциирует в растворе на ионы



### Первая ступень гидролиза



### Вторая ступень гидролиза

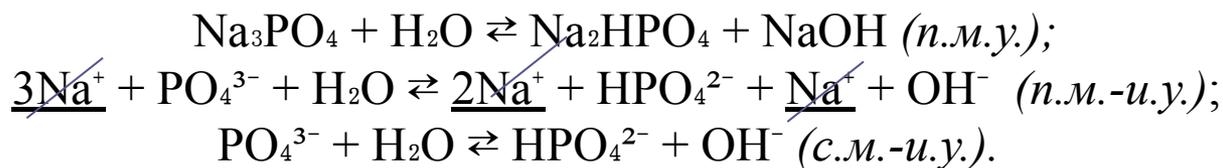


## Гидролиз по многозарядному аниону

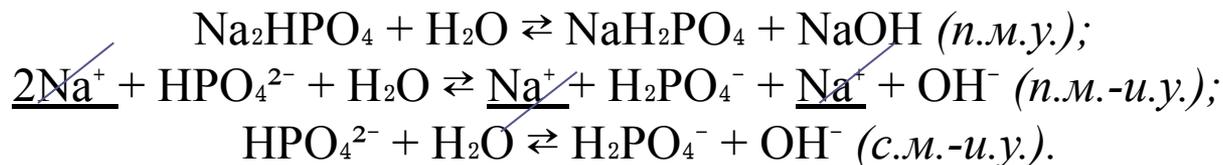
Соль диссоциирует в растворе на ионы



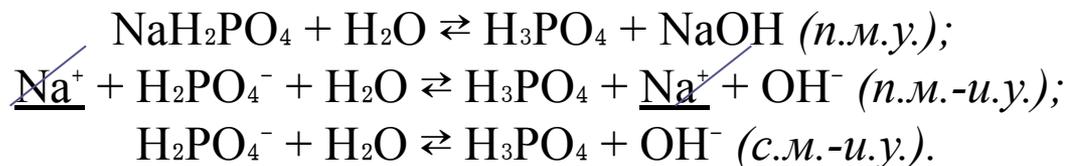
### Первая ступень гидролиза



### Вторая ступень гидролиза



### Третья ступень гидролиза



## Вопросы по лекции

В день лекции до 20:00 свои листочки с решениями загрузить в личный кабинет. Листы подписать (Фамилия И.О., группа).

*Задание № 1.* Дайте определения: гидролиз, степень гидролиза.

*Задание № 2.* Напишите по 2 примера соединений, для которых реакция среды при гидролизе а) кислая, б) щелочная, в) нейтральная.

*Задание № 3.* Записать уравнение реакции гидролиза  $\text{CrCl}_3$  в молекулярной и ионной форме.