

# Равновесие в реакциях гидролиза и трудно растворимых электролитов

*Доцент, к.х.н.  
Камышова В. К.*

*2011*



# ***ПЛАН ЛЕКЦИИ***

**1** Гидролиз солей.

**2** Количественные характеристики процесса гидролиза.

**3** Гидролиз по катиону и аниону.

**4** Расчет рН гидролиза.

**5** Трудно растворимые сильные электролиты.

**6** Произведение растворимости.

## Реакции обменного разложения солей водой

**Гидролиз** – результат поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной ( $\text{H}_2\text{O}$ ) оболочкой

**Соли – сильные электролиты – диссоциируют полностью:**



**Гидролиз:**



малодиссоциированные  
раствора  
частицы

изменение pH

Чем  $\uparrow$  заряд и  $\downarrow$  радиус иона  $\Rightarrow$

взаимодействие с диполями  $\text{H}_2\text{O}$  сильнее  $\Rightarrow$

**процесс гидролиза сильнее.**

**$\Delta H_r > 0$  – эндотермический процесс  $\Rightarrow$**

**с увеличением температуры гидролиз усиливается**



## Количественная характеристика гидролиза

**Степень гидролиза  $\beta$** : отношение концентрации гидролизованной части соли к общей ее концентрации

$$\beta = \frac{c_{\Gamma}}{c_0} \quad (\text{для разбавленных растворов } a = c)$$

Гидролиз – обратимый равновесный процесс :



$$K_{\text{равн}} = K_{\Gamma} = \frac{c_{\text{КОН}^{(m-1)+}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{K}^{m+}}}$$

$$K_{\text{равн}} = K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{КОН}^{(m-1)+}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{K}^{m+}}}$$

Константа гидролиза  $K_{\Gamma}$  *зависит от:*

- природы реагентов
- температуры

$C_i$  – равновесные концентрации

Т. к.  $\Delta H_{\Gamma} > 0 \Rightarrow$  с  $\uparrow$  температуры  $K_{\Gamma} \uparrow \Rightarrow$  выход продуктов гидролиза растет

**Закон разведения Оствальда для процесса гидролиза:**

$$K_{\Gamma} = \frac{\beta^2 c_0}{1 - \beta}$$

Если  $\beta$  существенно меньше 1  $\implies (1 - \beta) \sim 1$

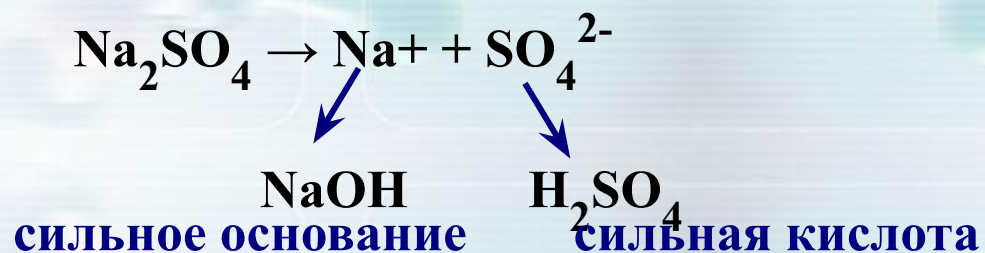
$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot c_0$$

Гидролизу подвергаются соли, образованные:





**Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются**



**раствор нейтральный: pH ≈ 7**

## Форма записи процесса гидролиза:



слабая кислота

сильное основание

Гидролиз – по иону слабого электролита:



$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

- выражение константы гидролиза

Гидролиз многозарядных ионов протекает ступенчато.

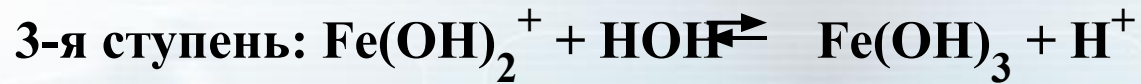
**Например:** гидролиз  $\text{FeCl}_3$



$$K_{\Gamma_1} = \frac{C_{\text{FeOH}^{2+}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}$$



$$K_{\Gamma_2} = \frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{FeOH}^{2+}}}$$

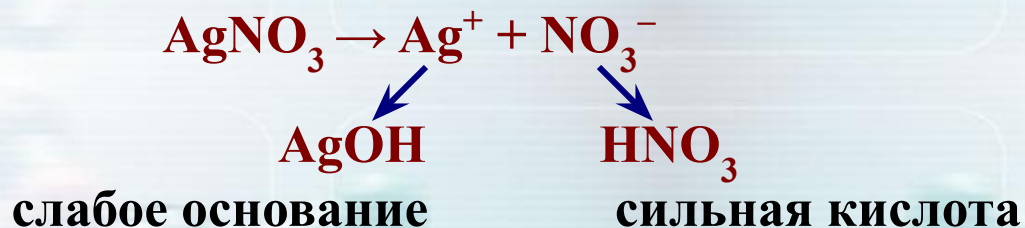


$$K_{\Gamma_3} = \frac{C_{\text{Fe(OH)}_3} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe(OH)}_2^+}}$$

$$K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2} > K_{\Gamma_3}$$

## Гидролиз по катиону:

соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями



$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{AgOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Ag}^+}} \quad \text{— константа гидролиза}$$



Умножим числитель и знаменатель на одну и ту же величину  $C_{\text{OH}^-}$

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{AgOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{C_{\text{AgOH}} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}$$

$K_{\text{D}(\text{AgOH})} : \text{AgOH} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{D}(\text{основания})}} \quad \text{— константа гидролиза по катиону}$$

Если  $K_{\Gamma}$  (1-ой ступени)  $\Rightarrow K_{\text{D}}$  (последней ступени)

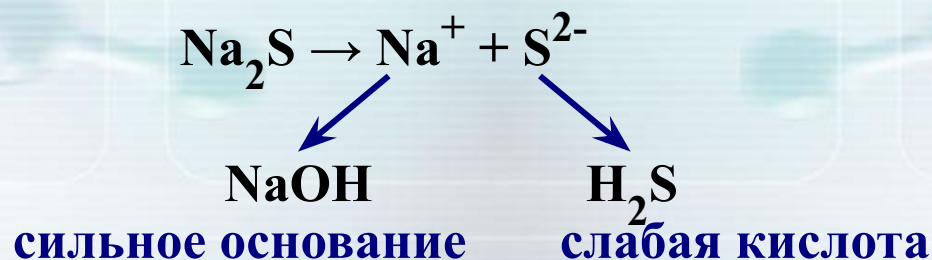
Если  $K_{\Gamma}$  (последней ступени)  $\Rightarrow K_{\text{D}}$  (1-ой ступени)

## Расчет pH гидролиза по катиону:

$$K_{Г1} = K_W / K_{Д осн посл ст} = \beta^2 \cdot C_0 \Rightarrow \beta ? \Rightarrow C_{H^+} = \beta \cdot C_0 \Rightarrow pH = -\lg C_{H^+}$$

## Гидролиз по аниону:

соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями



Гидролиз по ступеням:



$$K_{\Gamma_1} = \frac{C_{\text{HS}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{S}^{2-}}}$$

$$K_{\Gamma(1\text{ст})} > K_{\Gamma(2\text{ст})}$$

Умножим числитель и знаменатель на одну и ту же величину  $C_{H^+}$

$$K_{\Gamma_1} = \frac{C_{HS^-} \cdot C_{OH^-}}{C_{S^{2-}}} = \frac{C_{HS^-} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{S^{2-}} \cdot C_{H^+}}$$

$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ ; K_{D1}$   
 $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} ; K_{D2}$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_{\text{Дкислоты}}} \text{ — константа гидролиза по аниону}$$

Если  $K_{\Gamma_1}$  первой ступени, то  $K_{\text{Д}}$  кислоты последней ступени

## Расчет pH гидролиза по аниону:

$$K_{Г1} = K_W / K_{Дк-ты\ посл\ ст} = \beta^2 \cdot C_0 \Rightarrow \beta ? \Rightarrow C_{OH^-} = \beta \cdot C_0 \Rightarrow$$
$$pH = 14 + \lg C_{OH^-}$$



## Гидролиз и по катиону и по аниону:

соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой



Гидролиз и по катиону и по аниону:



$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{HCN}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{CN}^-}} = \frac{C_{\text{HCN}} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{CN}^-} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{Д кислоты}} \cdot K_{\text{Д основания}}}$$

$$K_{\text{Д}(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,79 \cdot 10^{-5} > K_{\text{Д}(\text{HCN})} = 7,9 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{pH} > 7$$

Концентрация соли не влияет на  $\beta \Rightarrow \beta \approx \sqrt{K_{\Gamma}}$

Расчет pH гидролиза по катиону и аниону:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{Д(к-ты)}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{Д(осн)}}$$

Если в результате гидролиза  $\Rightarrow$  труднорастворимые или газообразные вещества  $\Rightarrow$  **гидролиз необратимым:**



## Степень гидролиза ( $\beta$ ) увеличивается:

1) при  $\uparrow$  температуры:

$$\text{т.к. } \Delta H_{\Gamma} > 0 \Rightarrow \text{с } \uparrow \text{ температуры} \Rightarrow K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot C_0 \uparrow$$

2) с разбавлением раствора (концентрация  $\downarrow$ )

3) при  $\downarrow$  концентрации иона, определяющего среду

Например гидролиз KCN:  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$

Добавляем в раствор HCl:  $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+$

$\text{H}^+$   $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{O}$

## Пример 5

Рассчитать  $K_{\Gamma}$ ,  $\beta$  и pH 0,01 М раствора  $K_2SO_3$ .

## Решение

Диссоциация сильного электролита  $K_2SO_3$ :



Гидролиз по  $SO_3^{2-}$ :



$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_W}{K_{D(HSO_3^-)}} = \frac{K_W}{K_{D_2H_2SO_3}} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}$$





$$K_{\Gamma 2} = \frac{K_W}{K_{\text{Д1H}_2\text{SO}_3}} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-13} \quad K_{\Gamma 1} > K_{\Gamma 2}$$

$$\beta = \sqrt{K_{\Gamma} / c_0} = \sqrt{1,59 \cdot 10^{-7} / 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-3} < 1 \Rightarrow$$

расчет по приближенной  
формуле правомерен.

$$C_{\text{OH}^-} \cdot 10^{-5} = \beta \cdot c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 4$$

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{OH}^-} = 14 - 4,4 = 9,6$$

## МАЛОРАСТВОРИМЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В насыщенных растворах сильных электролитов  $A_n B_m$  равновесие:



Т. к.  $a_{A_n B_m(ТВ)} = const$ , то константа равновесия:

$$K = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m = ПР$$

**ПР<sub>A<sub>n</sub>B<sub>m</sub></sub> – произведение растворимости:**

произведение активностей ионов, содержащихся в насыщенном растворе электролита, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре

Например для  $\text{Zn(OH)}_2$  :  $\text{ПР} = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$

**ПР зависит:**

- от природы электролита
- от природы растворителя
- от температуры

**ПР не зависит:**

- от активностей ионов.

**ПР(25<sup>0</sup>С) – табличные величины**

## Произведение растворимости некоторых мало растворимых веществ

вещество	$t^{\circ}\text{C}$	ПР
AgOH	18	$1,24 \cdot 10^{-8}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	18	$7,4 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	13	$4,8 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	18	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Hg(OH) <sub>2</sub>	18	$1,1 \cdot 10^{-17}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	18	$6 \cdot 10^{-10}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	18	$4 \cdot 10^{-14}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	25	$1,3 \cdot 10^{-17}$
FeS	18	$3,7 \cdot 10^{-19}$
AgCl	20	$1,61 \cdot 10^{-10}$
AgI	25	$0,97 \cdot 10^{-16}$
CaSO <sub>4</sub>	10	$6,1 \cdot 10^{-5}$
PbCO <sub>3</sub>	18	$3,3 \cdot 10^{-14}$
BaSO <sub>4</sub>	25	$1,08 \cdot 10^{-10}$

## Условие образования осадка:

Если  $( a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m ) \geq \text{ПР}_{\text{табл}}$  – осадок выпадает

Если  $( a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m ) < \text{ПР}_{\text{табл}}$  – осадок **не** выпадает



## Пример 6:

Можно ли приготовить раствор  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $c = 0.1$  моль/л ?

### Решение



$$IP(\text{табл}) = a_{\text{Ag}^+}^c \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^{2c} = 7,7 \cdot 10^{-5}$$

Пусть  $a = c \rightarrow$

$$(2c)^2 \cdot c = 4c^3 = 7,7 \cdot 10^{-5}$$

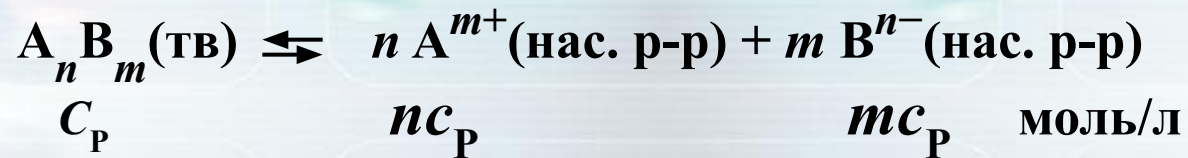
$c = 0,027$  моль / л -мах концентрация вещества  
в насыщенном растворе

$2,7 \cdot 10^{-2} < 10^{-1}$ , следовательно, раствор приготовить нельзя

## Растворимость ( $C_P$ ):

концентрация насыщенного раствора электролита

В насыщенном растворе электролита:



$$\begin{aligned} \text{ПР} &= a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m = (\gamma_A^{m+} \cdot n \cdot c_P)^n \cdot (\gamma_B^{n-} \cdot m \cdot c_P)^m = \\ &= (\gamma_A^{m+})^n \cdot (\gamma_B^{n-})^m \cdot n^n \cdot m^m \cdot (c_P)^{n+m} \end{aligned}$$

растворимость трудно растворимого сильного электролита

$$C_P = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{(\gamma_{A^{m+}})^n \cdot (\gamma_{B^{n-}})^m \cdot n^n \cdot m^m}}$$

если  $\gamma \rightarrow 1$

$$C_P = \sqrt[n+m]{\text{ПР} / n^n \cdot m^m}$$

### Пример 7

Определить растворимость  $c_p$   $\text{MgF}_2$ , если  $\gamma(\text{Mg}^{2+}) = 0,7$ ,  $\gamma(\text{F}^-) = 0,96$



Из таблицы:  $\text{ПР}(\text{MgF}_2) = 4 \cdot 10^{-9}$

$$\text{ПР}(\text{MgF}_2) = a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2$$

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

$$\text{ПР} = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot c_{\text{Mg}^{2+}} \cdot c_{\text{F}^-}^2 \cdot \gamma_{\text{F}^-}^2$$

$$c_p = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-9}}{0,7 \cdot 0,96^2 \cdot 2^2 \cdot 1}} = \sqrt[3]{1,55 \cdot 10^{-9}} = 0,54 \cdot 10^{-2}$$

## Растворимость $C_p$ зависит от:

### 1. ионной силы раствора:

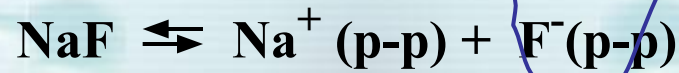
при введении хорошо растворимого электролита  
(не имеющего общих ионов с исходным раствором)  
увеличивается ионная сила раствора ( $I$ )

$C \uparrow$  ионной силы раствора ( $I$ )  $\Rightarrow$   
 $\downarrow$  коэффициент активности ( $\gamma_i$ )  $\Rightarrow$   
 $\uparrow C_p$  (ПР = const при T)

$$C_p = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{(\gamma_{A^{m+}})^n \cdot (\gamma_{B^{n-}})^m \cdot n^n \cdot m^m}}$$



## 2) от введения одноименного иона



с ↑ концентрации  $C_{\text{F}^-}$   $\Rightarrow$  равновесие смещается влево  $\Rightarrow C_{\text{P}}$

↓

На этом явлении основано разделение элементов **методом осаднения**: растворимость  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  уменьшается при введении в раствор хорошо растворимых  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow$  ионы жесткости  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  удаляются из раствора.