

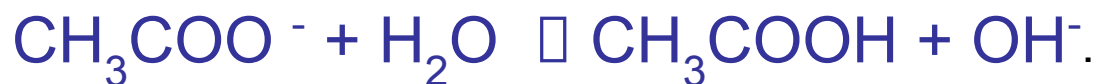
Гидролиз солей

- Все соли можно разделить на четыре типа:
- 1) соли, образованные катионом сильного основания и сильной кислоты (NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.);
- 2) соли, образованные катионом сильного основания и слабой кислоты (Na_2CO_3 , K_2S , CH_3COONa и др.);
- 3) соли, образованные катионом слабого основания и сильной кислоты (NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2 и др.);
- 4) соли, образованные катионом слабого основания и слабой кислоты ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и др.).

Рассмотрим гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой
Этот процесс можно представить в виде химического уравнения в молекулярной форме:



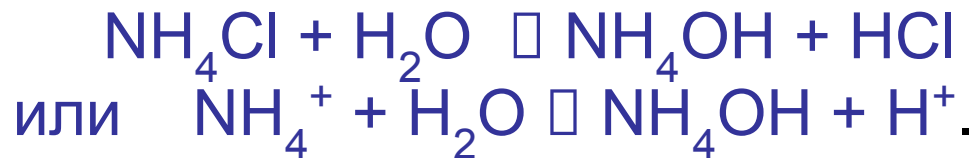
или в ионно-молекулярной форме:



$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, реакция среды щелочная.

В случае соли, образованной слабым основанием
и сильной кислотой,

гидролизу подвергается катион соли, например:



Следовательно, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, реакция среды кислая.

Запишем уравнение гидролиза в общем виде,
обозначая

символом MeA кислоту, а MeOH – основание:



Этому равновесию соответствует константа:

$$K = \frac{[\text{MeOH}][\text{HA}]}{[\text{MeA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация воды в разбавленных растворах представляет собой постоянную величину.

Обозначая $K [H_2O] = K_r$, получим:

$$K_2 = \frac{[HA][MeOH]}{[MeA]}$$

Для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, K_r связана с константой диссоциации кислоты K_a зависимостью :

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, K_r связана с K_b аналогичной зависимостью

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием K_f связана с константами диссоциации кислоты и основания следующим соотношением:

$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}$$

Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой.

Гидролиз солей многоосновных кислот или многокислотных оснований происходит по ступеням.

- 1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
- Или в ионно-молекулярной форме:
- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.
- Образовавшаяся кислая соль в свою очередь подвергается гидролизу по второй ступени:
- 2. $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ или
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

$$K_{z,1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a,2}};$$

$$K_{z,2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a,1}}.$$

Аналогично происходит гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой

- 1. $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOHCl} + \text{HCl}$.
- Или в ионно-молекулярной форме:
- $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$.
- 2. $\text{MgOHCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$
- $\text{MgOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$.

Равновесие в системе осадок – раствор. Произведение растворимости ионов



Для осадка хлорида серебра, находящегося в равновесии с насыщенным раствором:



константу равновесия реакции осаждения-растворения

можно представить уравнением

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

$$K[\text{AgCl}] = \text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Величина ПР количественно характеризует свойство

*малорастворимого электролита растворяться в данном растворителе и называется **произведением растворимости**.*

В общем случае малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению:



Тогда правило произведения растворимости получает такое математическое выражение:

$$ПР_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n,$$

где $[A^{n+}]^m$ и $[B^{m-}]^n$ – равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита $A_m B_n$;
 m, n – стехиометрические коэффициенты.

Пример

- $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$.
- Хромат серебра диссоциирует на ионы:
- $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

- ***В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентрации его ионов в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной при данной температуре и давлении и называется **константой растворимости** или **произведением растворимости**.***

$$ПР_{AmBn} = a_A^m a_B^n$$

- Из правила растворимости вытекают три следствия.
- 1. Если произведение концентраций ионов $[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ – называемое ионным произведением (**ИП**) **< величины ПР**, то раствор не насыщен и осадок не образуется.
- 2. Если произведение концентрации ионов – **ИП > ПР**, то раствор пересыщен и осадок выпадет. Он будет выделяться до тех пор, пока не будет достигнута величина ПР.
- 3. При равенстве **ИП = ПР** раствор насыщен, в нем наступает подвижное равновесие, и осадок не выпадает.