



Лекция 10

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

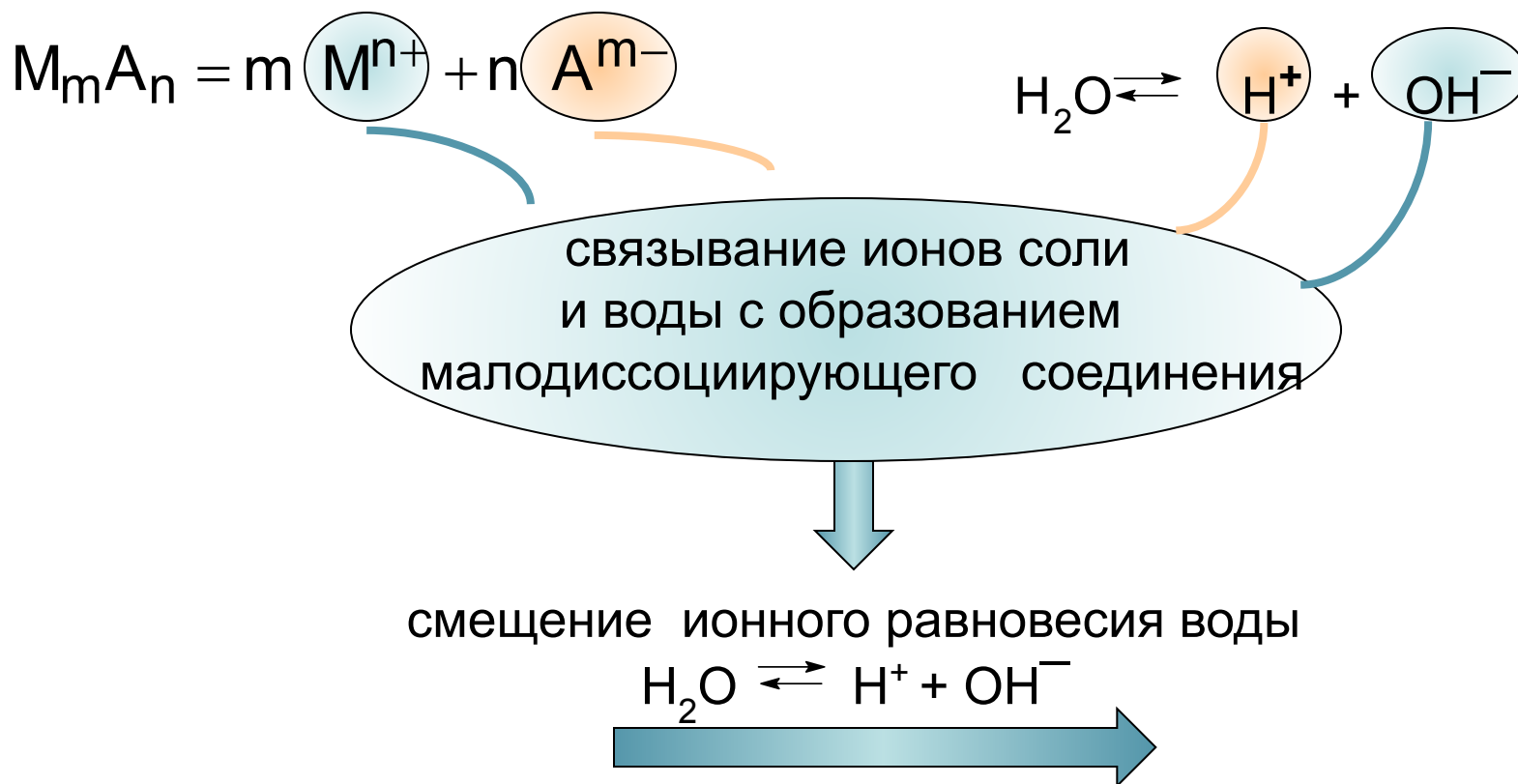


Содержание

- Общие понятия
- Количественные характеристики гидролиза солей
 - Константа гидролиза
 - Степень гидролиза
- Расчет степени гидролиза и pH водных растворов солей
- Примеры гидролиза солей
 - Гидролиз солей слабых кислот и сильных оснований
 - Гидролиз солей слабых оснований и сильных кислот
 - Гидролиз солей слабых оснований и слабых кислот

Гидролиз соли –

обменное взаимодействие в растворе ионов соли и молекул воды



Типы гидролиза солей

Соль
образована

сильным
основанием
и сильной
кислотой

гидролиз не
происходит

сильным
основанием и
слабой
кислотой

слабым
основанием и
сильной
кислотой

слабым
основанием и
слабой
кислотой

соль подвергается гидролизу

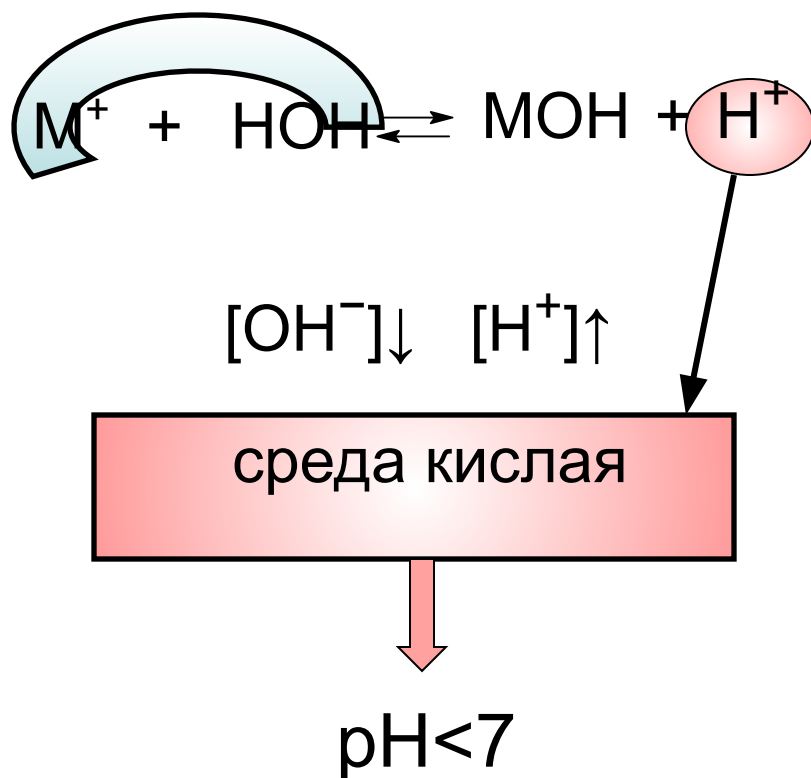
по аниону

по катиону

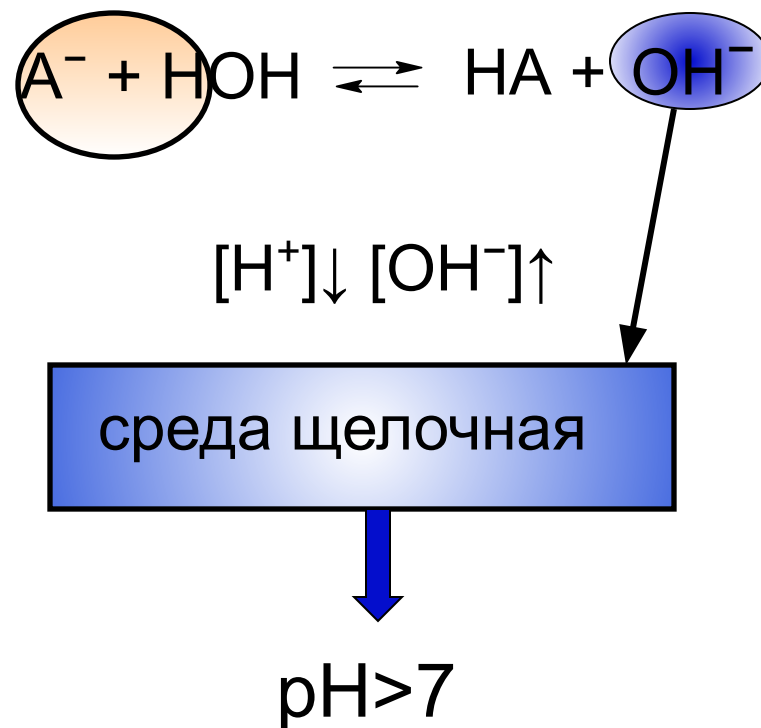
по катиону
и аниону

Схема гидролиза соли

по катиону:

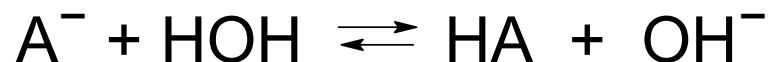


по аниону:



Константа гидролиза

Гидролиз по аниону:



Константа гидролиза: $K_r = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$

$$K_r = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} [H^+][OH^-]$$

Diagram illustrating the derivation of the hydrolysis constant K_r from the acid dissociation constant $K_{\text{кислоты}}$ and the water ionization constant K_w :

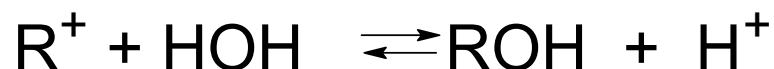
- The term $\frac{[HA]}{[A^-][H^+]}$ is highlighted in an orange oval and is equal to $\frac{1}{K_{\text{кислоты}}}$ (shown in an orange oval below).
- The term $[H^+][OH^-]$ is highlighted in a blue oval and is equal to K_w (shown in a blue oval above).

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{кислоты}}}$$

Чем слабее кислота, образующая соль, тем

Константа гидролиза

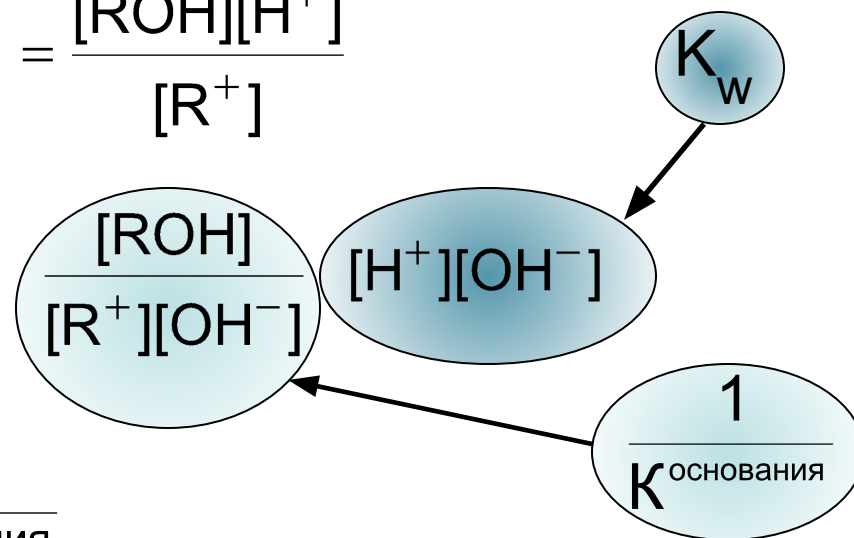
Гидролиз по катиону:



Константа гидролиза: $K_r = \frac{[ROH][H^+]}{[R^+]}$

$$K_r = \frac{[ROH][H^+][OH^-]}{[R^+][OH^-]}$$

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{основания}}}$$



Чем слабее основание, образующее соль, тем

Степень гидролиза соли -

отношение количества вещества (соли), подвергшегося гидролизу, к общему количеству растворенного вещества

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C}$$

Размерность – доли ед., %

При комнатной температуре степень гидролиза соли обычно невелика:

Формула соли	Концентрация раствора, моль/л	h, % при 298 К (25 ⁰ С)
NH ₄ Cl	0,01	0,01
Na ₂ CO ₃	0,1	2,7
CH ₃ COONH ₄	0,1	0,5

Взаимосвязь степени и константы гидролиза

Соль гидролизуется по аниону: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

C – исходная концентрация аниона в растворе соли, моль/л

hC – концентрация анионов, подвергшихся гидролизу, моль/л

$[A^-] = C - hC = C(1 - h)$ – равновесная концентрация анионов соли

$[HA] = [OH^-] = hC$ – равновесные концентрации продуктов гидролиза

$$K_r = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{hC \cdot hC}{C - hC} = \frac{h^2 C}{1 - h} \rightarrow K_r = \frac{h^2 C}{1 - h}$$

Если $h \ll 1$ $K \approx h^2 C$

$$h \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}$$

Зависимость степени гидролиза от различных факторов

■ Влияние природы соли

слабее основание или кислота, образующие соль
 $h = \sqrt{\frac{K_w}{K \cdot C}}$
меньше значение K константы диссоциации
↓
больше h

■ Влияние концентрации раствора

увеличение концентрации ($C \uparrow$) → $h \downarrow$
уменьшение концентрации ($C \downarrow$) → $h \uparrow$

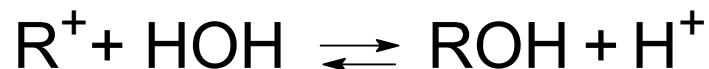
■ Влияние температуры

Гидролиз – процесс эндотермический

нагревание → $h \uparrow$
охлаждение → $h \downarrow$

Смещение равновесия гидролиза

Гидролиз по катиону:



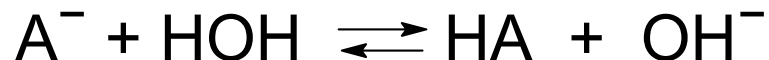
← при добавлении кислоты

h уменьшается

→ при добавлении щелочи

h увеличивается

Гидролиз по аниону:



→ при добавлении кислоты

h увеличивается

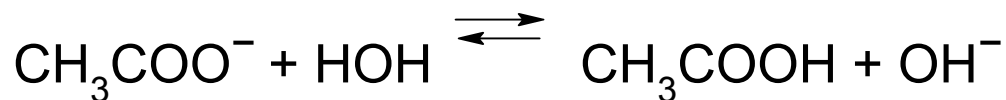
← при добавлении щелочи

h уменьшается



Расчет степени гидролиза CH_3COONa в 0,1М растворе и pH раствора

- Ионное уравнение гидролиза



- Степень гидролиза

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

- Концентрация ионов H^+ и OH^-

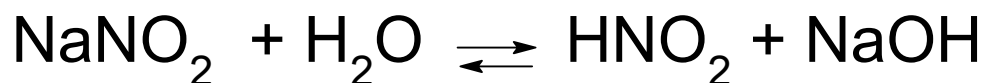
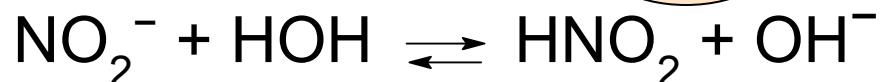
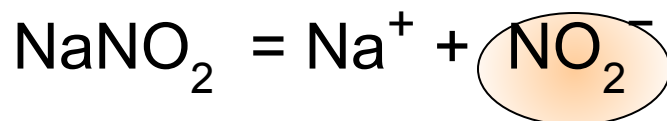
$$[\text{OH}^-] = h \cdot C = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{7,5 \cdot 10^{-6}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,3 \cdot 10^{-9}) = 8,9$$

Гидролиз солей

соль образована сильным основанием и слабой одноосновной кислотой, гидролиз идет по аниону



Среда щелочная, $\text{pH} > 7$

константа гидролиза

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{w}}}{K^{\text{HNO}_2}} = \frac{10^{-14}}{5,1 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{\text{г}} \ll 1$$



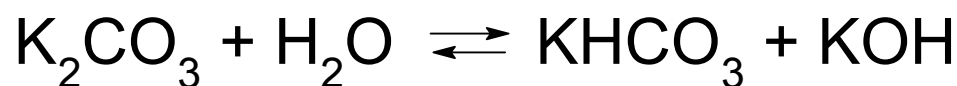
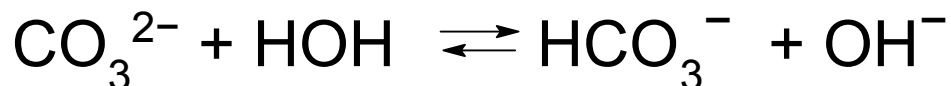
равновесие смещено в направлении обратной реакции

Гидролиз соли K_2CO_3

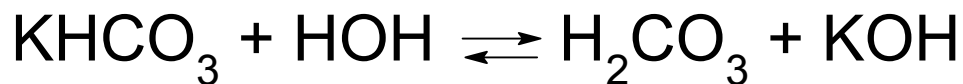
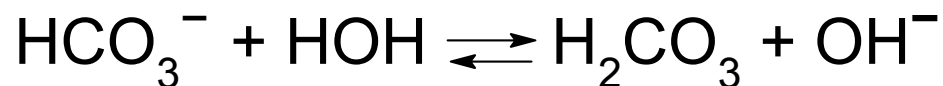


Соль образована сильным основанием и слабой двухосновной кислотой. Гидролиз идет по аниону, возможны две степени гидролиза

Уравнения гидролиза по I степени:



Уравнения гидролиза по II степени:



Среда щелочная, $pH > 7$



Расчет констант гидролиза K_2CO_3

- По первой ступени:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-][OH^-][H^+]}{[CO_3^{2-}][H^+]} = \frac{K_w}{K_2^{H_2CO_3}} =$$
$$= \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

- По второй ступени:

$$K_{\Gamma_2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_2CO_3][OH^-][H^+]}{[HCO_3^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_1^{H_2CO_3}} =$$
$$= \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

$K_{\Gamma_1} \gg K_{\Gamma_2} \longrightarrow$ гидролиз протекает преимущественно по I ступени

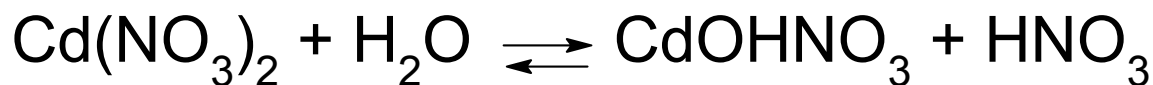
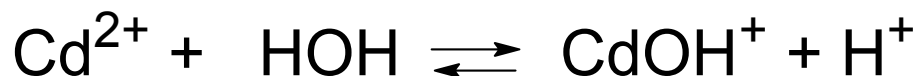


Гидролиз соли $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

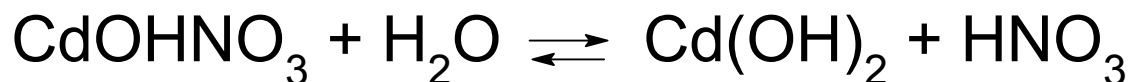
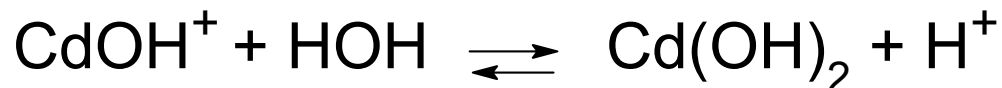


Соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз идет по катиону

Уравнение гидролиза по I ступени:



Уравнение гидролиза по II ступени:



Среда кислая, $\text{pH} < 7$

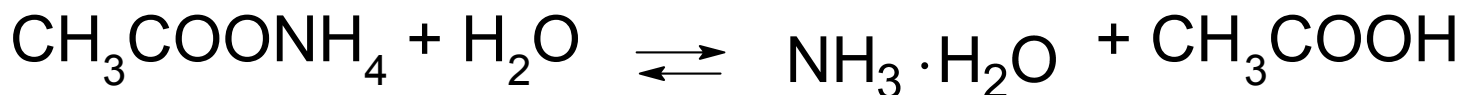
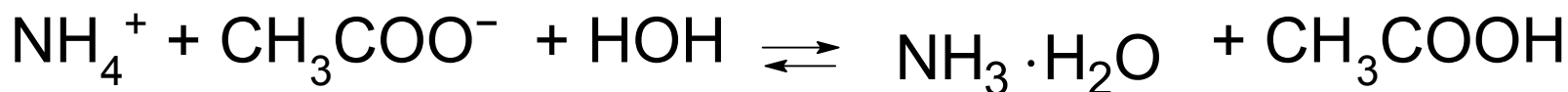
Гидролиз идет преимущественно по I ступени

Гидролиз соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Соль образована слабым основанием и слабой одноосновной кислотой



Уравнения гидролиза:



$$K^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K^{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

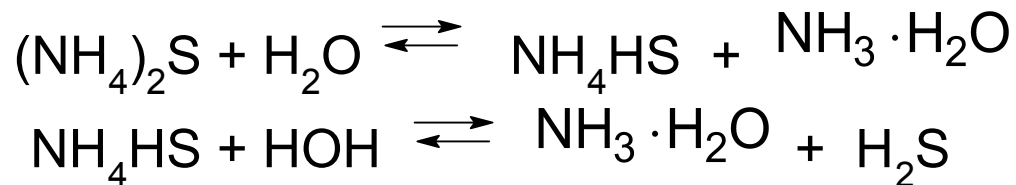
$$K_{\text{основания}} = K_{\text{кислоты}}$$

среда нейтральная

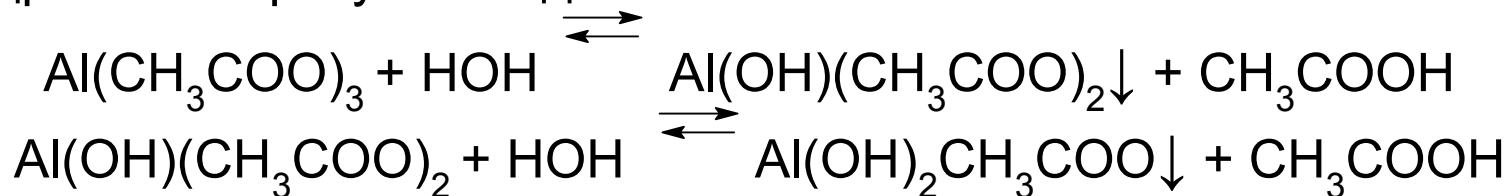


Гидролиз солей слабых кислот и слабых оснований

- Соли слабого основания и слабой многоосновной кислоты в растворе полностью гидролизуются



- Соли слабых одноосновных кислот и слабых оснований при гидролизе образуют осадки основных солей:



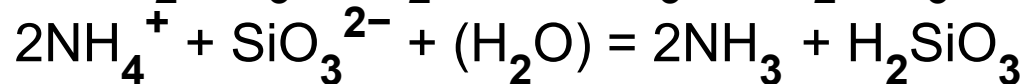
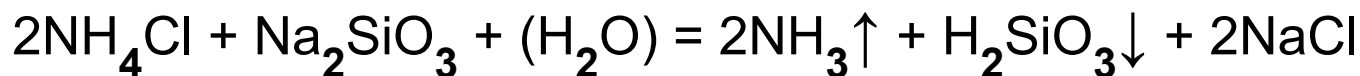
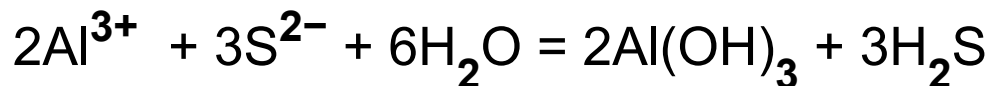
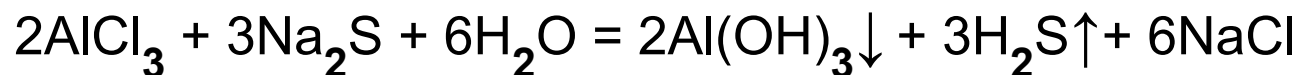
- Гидролиз некоторых солей, образованных летучими или малорастворимыми слабыми кислотами и слабыми основаниями протекает необратимо:



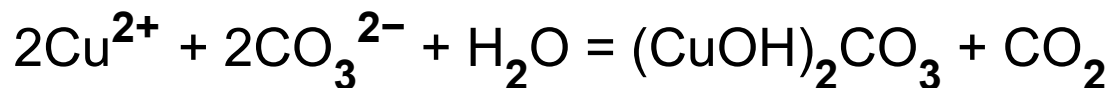
Такие соли в водных растворах не существуют

Необратимый совместный гидролиз

- - с участием катионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , NH_4^+ и анионов CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , S^{2-} проходит с образованием слабого основания и кислоты



- - солей слабых оснований типа $\text{M}(\text{OH})_2$ и солей угольной кислоты проходит с образованием основных солей и угольной кислоты





- Гидролиз соли - процесс обменного взаимодействия ионов соли с молекулами воды
- Гидролизу подвергаются соли, образованные
 - слабыми кислотами и сильными основаниями
 - слабыми основаниями и сильными кислотами
 - слабыми кислотами и слабыми основаниями
- Количественные характеристики гидролиза солей - константа гидролиза и степень гидролиза
- Чем слабее основание или кислота, образующие соль, тем больше степень гидролиза соли
- Степень гидролиза увеличивается при повышении температуры и разбавлении раствора



Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. - СПб.: Лань, 2000