

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 H^+ или 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 H^+ или OH^- , и раствор соли показывает кислую или щелочную среду.

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

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

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

$$h_{\text{гидр}} = (n \times 100\%) / N,$$

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

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

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

Если $h \ll 1$, то

$$K_z = C_{\text{соли}} \cdot h^2;$$

$$h = \sqrt{K_{\text{соли}} / C}$$

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.

Аналогично для солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием (учитывается $K_{\text{осн}}$).

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:

NaCN , CH_3COOK , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, Rb_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , KCN .

2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой:

CuCl_2 , NH_4Br , FeSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , AlCl_3 , CuSO_4 , CoI_2 .

3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием:

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, NH_4CN , $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$, CuCl_2 .

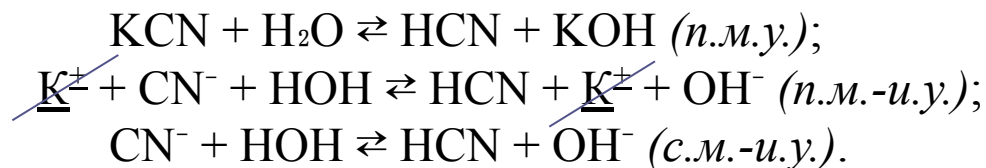
4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием:

NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 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

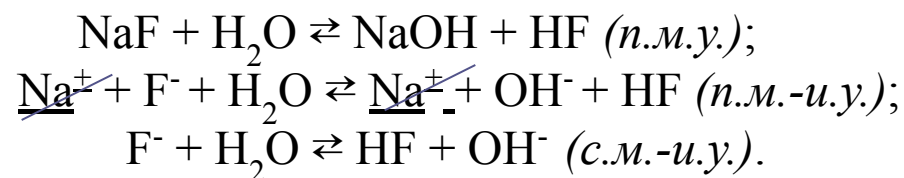
$$K_{\text{Г}} = K_{\text{w}} / K_{\text{кисл}},$$

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_{W} – ионное произведение воды

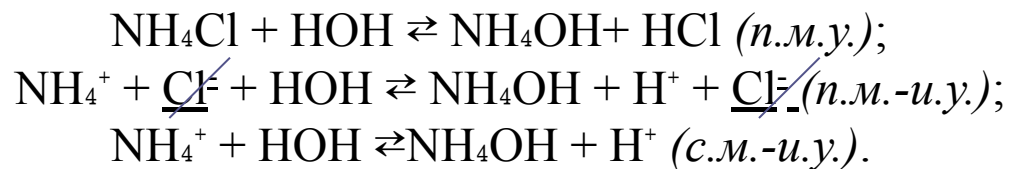
$$\underbrace{[\text{H}_2\text{O}]}_{K_{\text{гидр}}} K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{F}^-][\text{H}^+]} = K_{\text{W}} \cdot 10^{-14} / K_{\text{дис.}(\text{HF})}$$

Константа диссоциации кислоты

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

2. **Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.** Например, NH_4Cl , AlCl_3 , CuSO_4 и др.

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



NH_4OH – основание слабое, малодиссоциирующее; 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 H^+ и 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 таких солей близка к нейтральной. Может быть слабокислой или слабощелочной и определяется способностью к диссоциации продуктов гидролиза: слабой кислоты и слабого основания. Поэтому pH раствора остаётся приблизительно равным 7.

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 **практически нейтральной реакцией среды**.

Константа гидролиза соли слабого однокислотного основания и слабой одноосновной кислоты:

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

Расчет pH в растворе соли слабого основания и слабой кислоты:

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

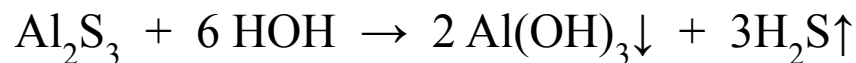
4. **Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами** (NaCl, KNO₃, Rb₂SO₄), не содержат ионов, способных к взаимодействию с водой, поэтому гидролизу не подвергаются.

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

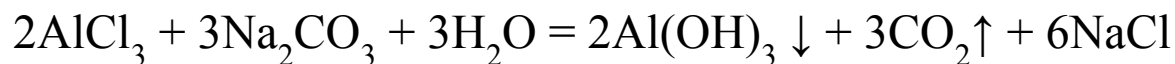
Все эти 4 примера были случаями **обратимого гидролиза**.

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

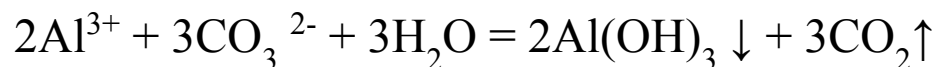
Соли, образованные слабым нерастворимым основанием и слабой летучей кислотой (Al₂S₃, Cr₂S₃, Al₂(CO₃)₃), могут подвергаться **необратимому разложению** водой, если в продуктах образуются осадки и выделяется газ. Водные растворы таких солей не существуют.



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

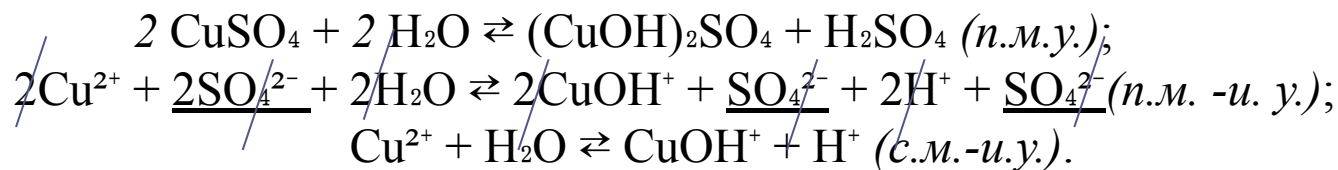


Гидролиз по многозарядному катиону.

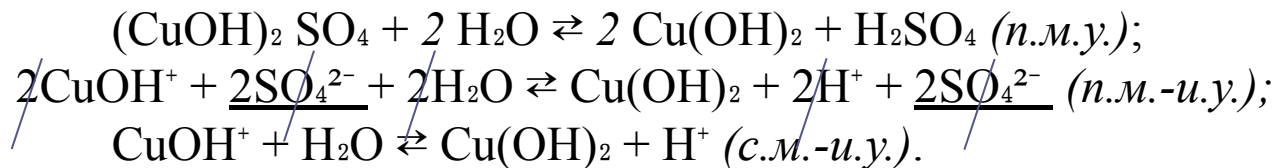
Соль диссоциирует в растворе на ионы



Первая ступень гидролиза



Вторая ступень гидролиза

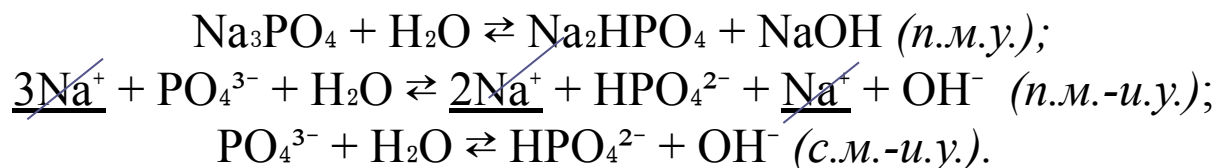


Гидролиз по многозарядному аниону

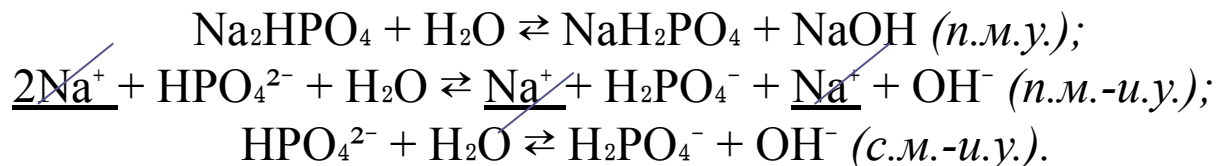
Соль диссоциирует в растворе на ионы



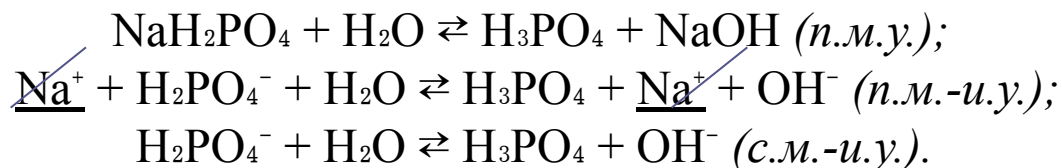
Первая ступень гидролиза



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 CrCl_3 в молекулярной и ионной форме.