

Химические процессы и промышленная экология

(кафедра)

Общая химия

(дисциплина)

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Лекция №8

1 академический час

Сейткалиева Нургуль Жарылкагановна

(ФИО преподавателя)

- **Гидролизом** солей называется взаимодействие растворенных частей соли с ионами воды, в результате чего образуются новые слабые электролиты и меняется pH среды. В зависимости от состава соли, гидролиз может протекать по нескольким схемам.

- Гидролиз солей идет лишь в тех случаях, когда в результате реакции образуются малодиссоциирующие соединения.
- Гидролиз – процесс обратимый, поэтому к нему применим закон действующих масс. Количественными характеристиками гидролиза являются степень гидролиза и константа гидролиза.
- ***Степень гидролиза*** = число гидролизованных молекул/общее число молекул
- Чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем больше степень гидролиза.

- **Факторы, влияющие на степень гидролиза соли.**

Основные факторы, влияющие на степень гидролиза соли: природа соли, концентрация соли, температура, добавление кислоты, щелочи или других солей.

Влияние природы соли на степень ее гидролиза определяется тем, что чем более слабым электролитом (основанием или кислотой) образована данная соль, тем в большей степени она подвержена гидролизу.

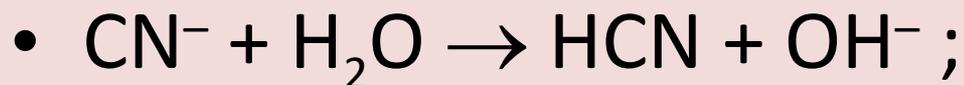
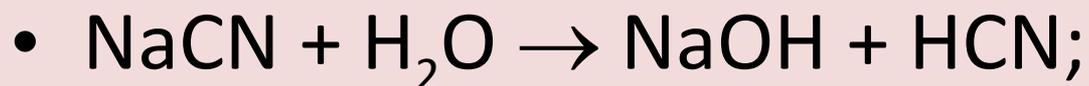
По мере уменьшения концентрации соли ее гидролиз усиливается, так как гидролиз соли лимитирован ничтожным количеством H^+ и OH^- -ионов, образующихся при диссоциации воды. Чем больше ионов воды приходится на долю ионов соли, тем полнее идет гидролиз.

С увеличением температуры диссоциация воды несколько возрастает, что благоприятствует протеканию гидролиза.

- Известно несколько случаев гидролиза солей.
- 1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.
- 1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$,
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.
- Реакция среды стала щелочной.
- *Диссоциация слабых электролитов, образованных многоосновными кислотами, идет ступенчато:*
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$; $K_d = 4,2 \cdot 10^{-7}$;
- $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $K_d = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

- Гидролиз для Na_2CO_3 , а также для других солей многоосновных кислот чаще всего идет по первой ступени, реже по второй, и в обычных условиях не идет по третьей. Кроме того, при гидролизе образуются ионы OH^- , накопление которых, в соответствии с принципом Ле Шателье, препятствует гидролизу. Поэтому гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, подавляется прибавлением щелочи.

- Выведем выражение для константы гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания:



$[H_2O]$ имеет наибольшую величину, которая в ходе реакции практически не изменяется, поэтому ее можно условно считать постоянной.

Тогда

$$K_{\text{гидр}} [H_2O] = [HCN][OH^-]/[CN^-] = K_{\text{гидр}}.$$

Обозначим $[OH^-] = K_w/[H^+]$, тогда

$$K_{\text{гидр}} = [HCN]H_2O/[H^+][CN^-] = K_w/K_{\text{д.кисл}},$$

так как

$$[HCN]/[H^+][CN^-] = 1/K_{\text{д.кисл}}.$$

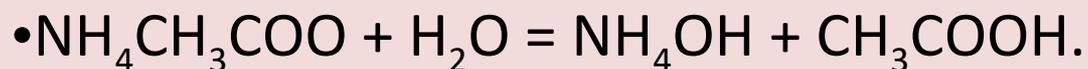
- 2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.
- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$;
- $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$.
- Гидролизу подвергается катион, среда становится кислой. Следовательно, добавление H^+ сдвигает равновесие влево. Соли многоосновных кислот или многовалентных металлов гидролизуются ступенчато:
 - а) $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOHCl} + \text{HCl}$;
 - $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOH}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;
 - $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$;

- б) $\text{ZnOHCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$;
- $\text{ZnOH}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;
- $\text{ZnOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$.
- Уравнение для константы гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты можно вывести на следующем примере:
- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$;
- $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$;
- $K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$;
- $K_{\text{равн}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{гидр}}$.
- Так как $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-]$, то
- $K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \mathbf{K_w/K_{д.осн.}}$.

3. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием.

- В данном случае возможны два варианта:

- а) соль образована слабой кислотой и слабым основанием одинаковой силы



- Так как

- $K_{\text{д.осн.}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ и $K_{\text{д.кисл.}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$,

- то среда остается нейтральной;

- б) соль образована слабой кислотой и слабым основанием разной силы



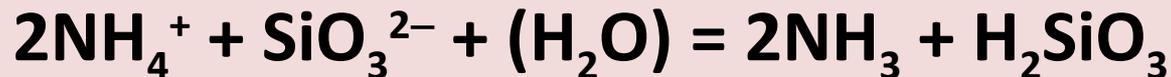
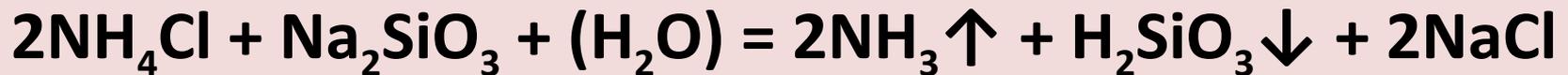
- $K_{\text{д.осн.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $K_{\text{д.кисл.}} = 5 \cdot 10^{-10}$.

- $K_{\text{гидр}} = K_{\text{w}} / K_{\text{д.осн.}} * K_{\text{д.кисл}}$

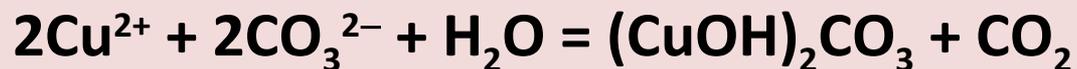
- Так как гидролизу подвергаются и катион, и анион, то реакция идет до конца. Гидролизу катиона способствует гидролиз аниона и наоборот.
- Ионы H^+ связываются прочнее в HCN , чем ионы OH^- в NH_4OH , поэтому ионов OH^- в растворе будет больше, чем ионов H^+ , и среда будет сла-бощелочной. Если же кислота будет сильнее, чем основание, то среда будет слабокислой.

Необратимый совместный гидролиз

- с участием катионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , NH_4^+ и анионов 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



- *Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой*, гидролизу не подвергаются (NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).
- В растворе NaCl индикаторы не изменяют свою окраску, т. к. растворенный в воде хлорид натрия находится в виде ионов:



- Степень гидролиза соли можно вычислить, зная константу гидролиза соли:

- $$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{[\text{соли}]}}$$

Концентрацию ионов H^+ или OH^- , образующихся при гидролизе соли, вычисляют используя константу гидролиза или степень гидролиза:

$$[\text{иона}] = \sqrt{K_{\text{г}} * [\text{соли}]} \text{ или } [\text{иона}] = \alpha_{\text{г}} * [\text{соли}]$$

Пример 1. Вычислите рН и степень гидролиза соли в растворе карбоната натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

Решение. Запишем уравнение реакции гидролиза карбоната натрия.

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.
- При гидролизе образуется избыток ионов OH^- , следовательно, в растворе соли среда – щелочная. Вычислим концентрацию гидроксильных ионов, пред-
- варительно вычислив константу гидролиза:
- $$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{вода}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4}$$

Вычисление pH и степени гидролиза можно выполнить двумя способами.

А) Вычислим сначала концентрацию гидроксильных ионов, а затем степень гидролиза и pH.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$
$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{соли}]} = \frac{4,62 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 4,62 \cdot 10^{-2} = 4,62\%$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(4,62 \cdot 10^{-3}) = 2,34$$

$$\text{pH} = 14 - 2,34 = 11,66 \text{ (pH} > 7\text{)}.$$

• Б) Вычислим сначала степень гидролиза, а затем концентрацию гидроксильных ионов и pH.

$$\alpha_{\text{г}} = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{[\text{соли}]}} = \sqrt{\frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,62 \cdot 10^{-2} = 4,62\%$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot [\text{соли}] = 4,62 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(4,62 \cdot 10^{-3}) = 2,34$$

$$\text{pH} = 14 - 2,34 = 11,66 \text{ (pH} > 7\text{)}.$$

Вывод

-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

-Гидролиз солей, образованных многоосновными слабыми кислотами (летучими или малорастворимыми) и слабыми основаниями, протекает необратимо