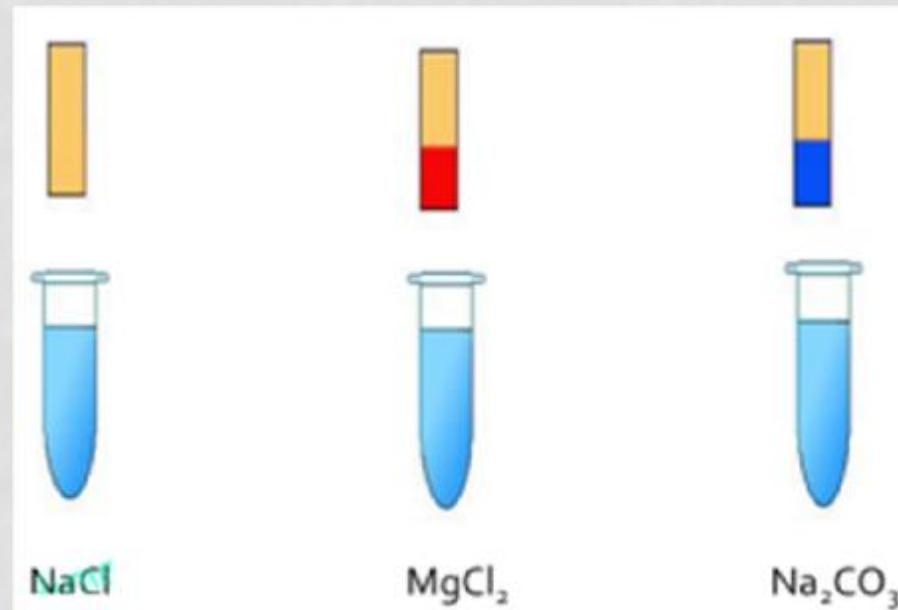


ХИМИЯ. ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

При исследовании действия универсального индикатора на растворы некоторых солей можно заметить следующее:



Как мы видим, среда первого раствора — нейтральная ($\text{pH}=7$), второго — кислая ($\text{pH} < 7$), третьего щелочная ($\text{pH} > 7$).

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Для начала, давайте вспомним, что такое рН и от чего он зависит.

рН- водородный показатель, мера концентрации ионов водорода в растворе (по первым буквам латинских слов *potentia hydrogeni* — сила водорода).

рН вычисляется как отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов, выраженной в молях на один литр:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Это понятие было введено в 1909 году датским химиком Сёренсеном. Несколько меньшее распространение получила обратная рН величина – показатель основности раствора, рОН, равная отрицательному десятичному логарифму концентрации в растворе ионов ОН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Несколько меньшее распространение получила обратная рН величина – показатель основности раствора, рОН, равная отрицательному десятичному логарифму концентрации в растворе ионов ОН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

В чистой воде при 25 °С концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ и гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ одинаковы и составляют 10^{-7} моль/л (рН=7).

Когда концентрации обоих видов ионов в растворе одинаковы, раствор имеет нейтральную реакцию. Когда $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ раствор является кислым, а при $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ — щелочным.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

За счет чего же в некоторых водных растворах солей происходит нарушение равенства концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов?

Дело в том, что происходит смещение равновесия диссоциации воды вследствие связывания одного из ее ионов ($[H^+]$ или $[OH^-]$) с ионами соли с образованием малодиссоциированного, труднорастворимого или летучего продукта. Это и есть суть гидролиза.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей — это химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита -кислоты (или кислой соли), или основания (или основной соли).

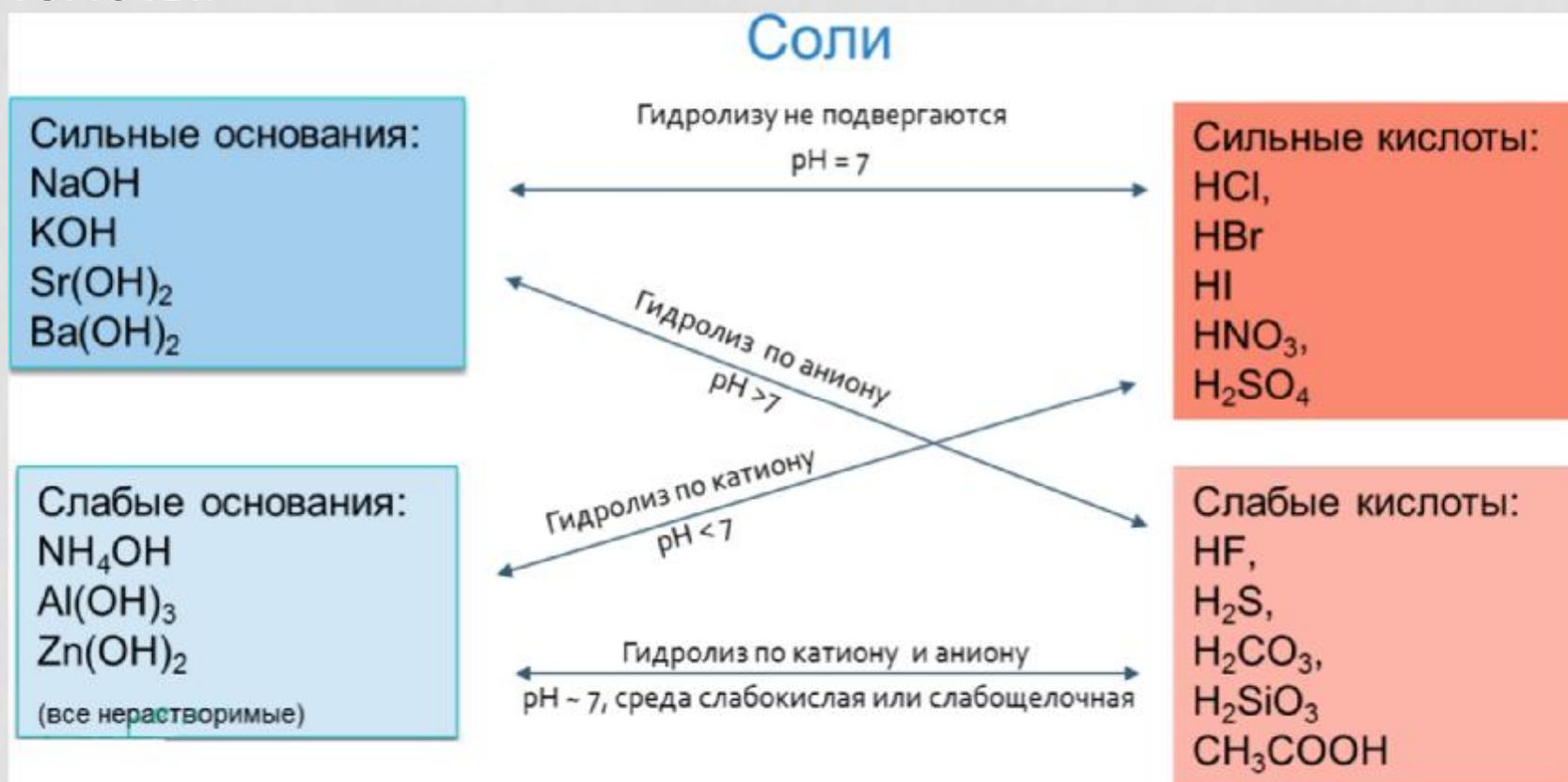
Слово «гидролиз» означает разложение водой («гидро»- вода, «лизис» — разложение).

В зависимости от того какой ион соли вступает во взаимодействие с водой, различают три типа гидролиза:

- гидролиз по катиону (в реакцию с водой вступает только катион);
- гидролиз по аниону (в реакцию с водой вступает только анион);
- совместный гидролиз — гидролиз по катиону и по аниону (в реакцию с водой вступает и катион, и анион).

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Любую соль можно рассматривать как продукт, образованный взаимодействием основания и КИСЛОТЫ:



ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз соли – взаимодействие ее ионов с водой, приводящее к появлению кислотной или щелочной среды, но не сопровождающееся образованием осадка или газа.

Процесс гидролиза протекает только с участием **растворимых** солей и состоит из двух этапов:

- 1) диссоциация соли в растворе – **необратимая** реакция (степень диссоциации, или 100%);
- 2) собственно гидролиз, т.е. взаимодействие ионов соли с водой, — **обратимая** реакция (степень гидролиза < 1 , или 100%)

Уравнения 1-го и 2-го этапов – первый из них необратим, второй обратим – складывать нельзя!

Отметим, что соли, образованные катионами **щелочей** и анионами **сильных** кислот, гидролизу не подвергаются, они лишь диссоциируют при растворении в воде. В растворах солей KCl , $NaNO_3$, $NaSO_4$ и CaI среда **нейтральная**.

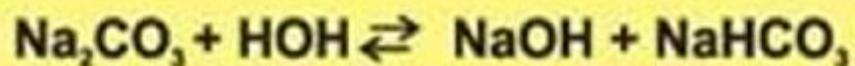
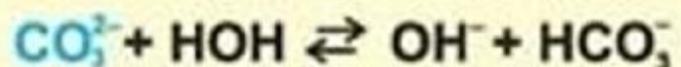
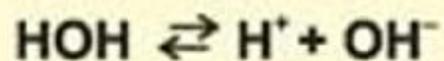
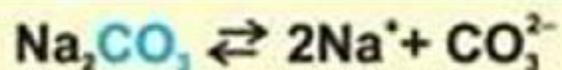
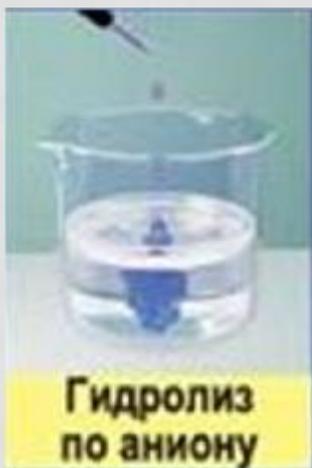
ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ

В случае взаимодействия **анионов** растворенной соли с водой процесс называется гидролизом соли по аниону.



Диссоциация соли KNO_2 протекает полностью, гидролиз аниона NO_2^- в очень малой степени (для 0,1 М раствора – на 0,0014%), но этого оказывается достаточно, чтобы раствор стал **щелочным** (среди продуктов гидролиза присутствует ион OH^-), в нем $\text{pH} = 8,14$.

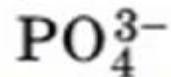
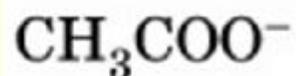
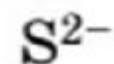
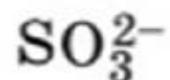
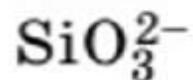
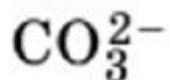
ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ



$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$

ЩЕЛОЧНАЯ
СРЕДА

Список гидролизующихся анионов:



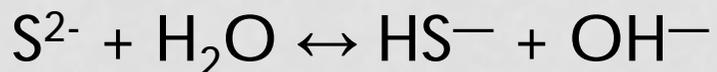
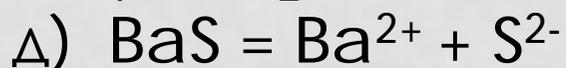
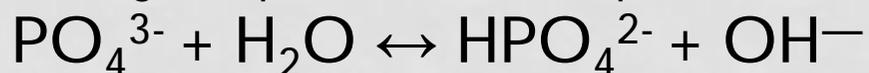
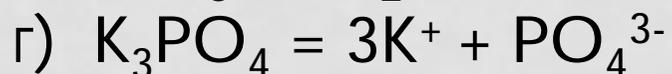
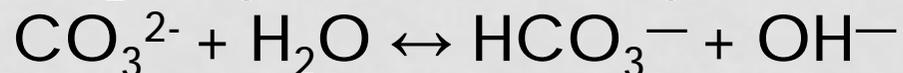
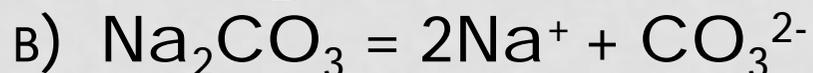
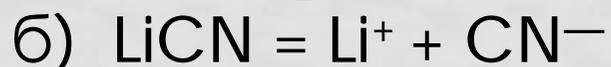
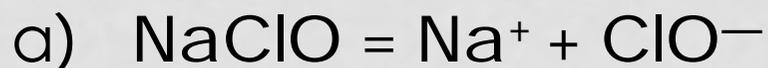
ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ

Гидролизу подвергаются анионы только **слабых** кислот (в данном примере – нитрит-ион NO_2^- , отвечающий слабой азотистой кислоте HNO_2). Анион слабой кислоты притягивает к себе катион водорода, имеющийся в воде, и образует молекулу этой кислоты, а гидроксид-ион остается свободным:



ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ

Примеры:



ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ

Обратите внимание, что в примерах (в- д) нельзя увеличить число молекул воды и вместо гидроанионов (HCO_3^- , HPO_4^{2-} , HS^-) писать формулы соответствующих кислот (H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2S). Гидролиз – обратимая реакция, и протекать «до конца» (до образования кислоты) он не может.

Если бы такая неустойчивая кислота, как H_2CO_3 , образовывалась в растворе своей соли NaCO_3 , то наблюдалось бы выделение из раствора газа CO_2 ($\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Однако, при растворении соды в воде образуется прозрачный раствор без газовой выделения, что является свидетельством неполноты протекания гидролиза аниона с появлением в растворе только гидранионов угольной кислоты HCO_3^- .

ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ

Степень гидролиза соли по аниону зависит от степени диссоциации продукта гидролиза – кислоты. **Чем слабее кислота, тем выше степень гидролиза.** Например, ионы CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и S^{2-} подвергаются гидролизу в большей степени, чем ион NO_2^- , так как диссоциация H_2CO_3 и H_2S по 2-й ступени, а H_3PO_4 по 3-тей ступени протекает значительно меньше, чем диссоциация кислоты HNO_2 . Поэтому растворы, например, Na_2CO_3 , K_3PO_4 и BaS будут **сильнощелочными** (в чем легко убедиться по мылкости соды на ощупь).

ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ

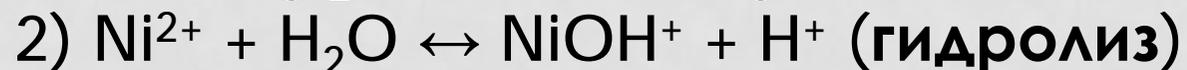
Если в концентрированный раствор сильно гидролизующейся по аниону соли, например Na_2CO_3 , внести алюминий, то последний (вследствие амфотерности) прореагирует со щелочью и будет наблюдаться выделение водорода. Это – дополнительное доказательство протекания гидролиза, ведь в раствор соды мы не добавляли щелочь NaOH !

ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ

Обратите особое внимание на соли кислот средней силы — ортофосфорной и сернистой. По первой ступени эти кислоты диссоциируют довольно хорошо, поэтому их кислые соли гидролизу не подвергаются, и среда раствора таких солей — кислая (из-за наличия катиона водорода в составе соли). А средние соли гидролизуются по аниону — среда щелочная. Итак, гидросульфиты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты — не гидролизуются по аниону, среда кислая. Сульфиты и фосфаты — гидролизуются по аниону, среда щелочная.

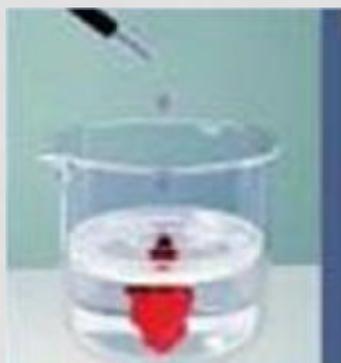
ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ

В случае взаимодействия катиона растворенной соли с водой процесс называется гидролизом соли по катиону

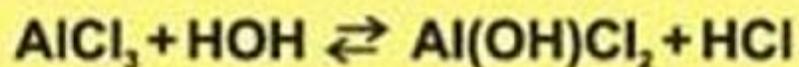
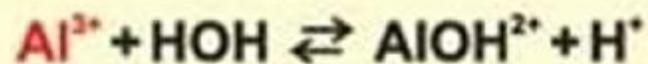
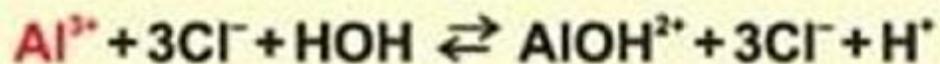
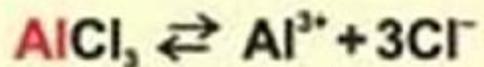


Диссоциация соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ протекает нацело, гидролиз катиона Ni^{2+} – в очень малой степени (для 0,1М раствора – на 0,001%), но этого оказывается достаточно, чтобы среда стала кислотной (среди продуктов гидролиза присутствует ион H^+).

ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ



Гидролиз по катиону



$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$

КИСЛАЯ
СРЕДА

Список гидролизующихся катионов:

Al^{3+}

Co^{2+}

Fe^{2+}

Hg_2^{2+}

Ni^{2+}

Be^{2+}

Cr^{3+}

Fe^{3+}

Mn^{2+}

Pb^{2+}

Cd^{2+}

Cu^{2+}

Hg^{2+}

NH_4^+

Zn^{2+}

ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ

Гидролизу подвергаются катионы только малорастворимых основных и амфотерных гидроксидов и катион аммония NH_4^+ . Катион металла отщепляет от молекулы воды гидроксид-ион и освобождает катион водорода H^+ .

Катион аммония в результате гидролиза образует слабое основание – гидрат аммиака и катион водорода:



ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ

Обратите внимание, что нельзя увеличивать число молекул воды и вместо гидроксокатионов (например, NiOH^+) писать формулы гидроксидов (например, Ni(OH)_2). Если бы гидроксиды образовались, то из растворов солей выпали бы осадки, чего не наблюдается (эти соли образуют прозрачные растворы).

В концентрированный раствор сильно гидролизующейся по катиону соли, вносится магний или цинк, то последние реагируют с кислотой с выделением водорода.

ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ И АНИОНУ

Соли, образованные **слабым основанием** и **слабой кислотой** подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону.

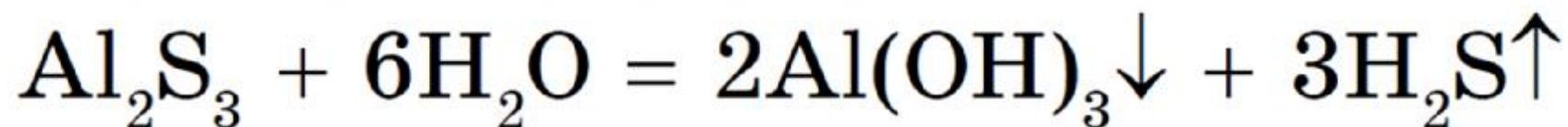
Катион слабого основания связывает ионы OH^- из молекул воды, образуя слабое основание; анион слабой кислоты связывает ионы H^+ из молекул воды, образуя слабую кислоту. Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислотной или слабощелочной. Это зависит от констант диссоциации двух слабых электролитов — кислоты и основания, которые образуются в результате гидролиза.

ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ И АНИОНУ

Гидролиз большинства солей является обратимым процессом. В состоянии химического равновесия гидролизована лишь часть соли. Однако некоторые соли полностью разлагаются водой, т. е. их гидролиз является необратимым процессом.

ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ И АНИОНУ

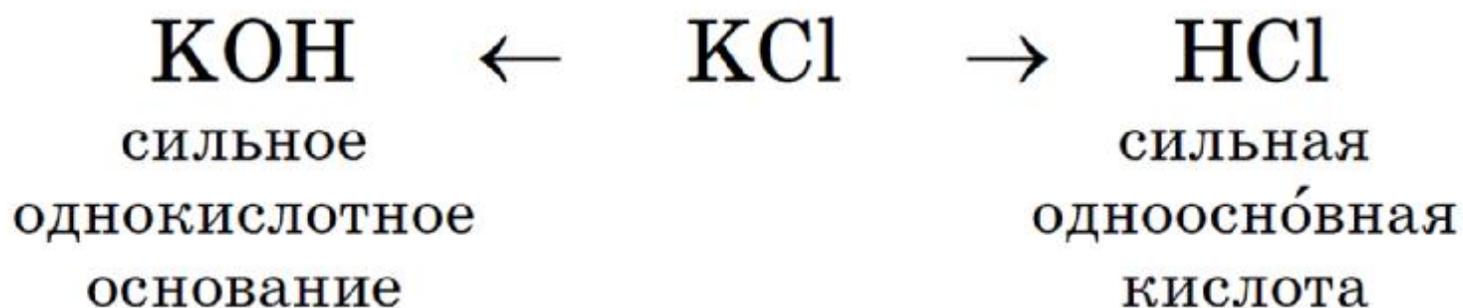
Сульфид алюминия Al_2S_3 в воде подвергается необратимому гидролизу, т. к. появляющиеся при гидролизе по катиону ионы H^+ связываются образующимися при гидролизе по аниону ионами OH^- . Это усиливает гидролиз и приводит к образованию нерастворимого гидроксида алюминия и газообразного сероводорода:

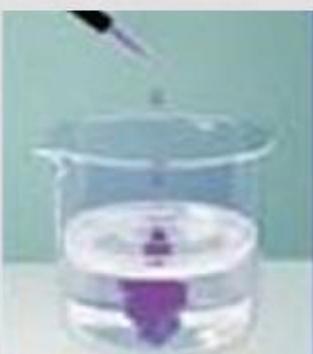


ГИДРОЛИЗ

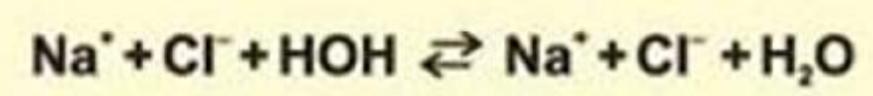
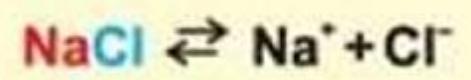
Соли, образованные **сильным основанием** и **сильной кислотой**, не подвергаются гидролизу.

Рассмотрим «поведение» в растворе хлорида калия КСl.



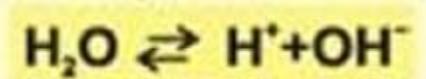


Гидролиз
не идет



$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$
НЕЙТРАЛЬНАЯ
СРЕДА

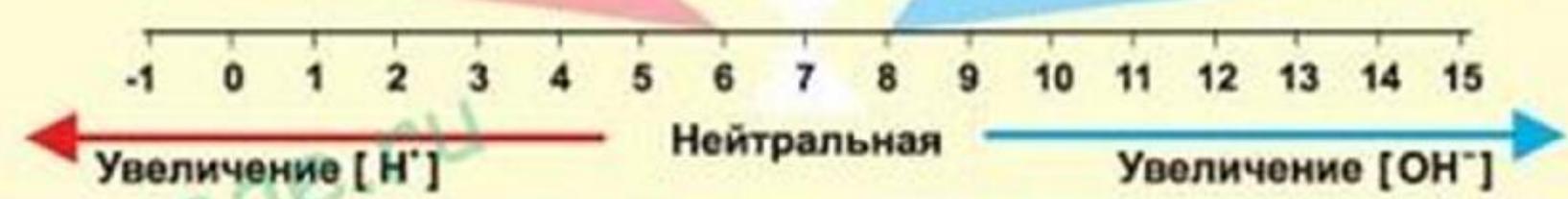
Шкала значений pH и окраска некоторых индикаторов



КИСЛОТА $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$
 $[\text{H}^+] = 10^{-7}$

ОСНОВАНИЕ $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$



Лакмус	Red	Purple	Blue	Лакмус
Метилоранж	Red	Orange	Yellow	Метилоранж
Фенолфталеин	Colorless	Colorless	Pink	Фенолфталеин

ГИДРОЛИЗ

Соль в водном растворе диссоциирует на ионы ($KCl = K^+ + Cl^-$), но при взаимодействии с водой слабый электролит образоваться не может. Среда раствора нейтральная ($pH = 7$), т. к. концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе равны, как в чистой воде.

Другими примерами подобных солей могут быть галогениды, нитраты, перхлораты, сульфаты, хроматы и дихроматы щелочных металлов, галогениды (кроме фторидов), нитраты и перхлораты щелочноземельных металлов.

ГИДРОЛИЗ

Соль в водном растворе диссоциирует на ионы ($KCl = K^+ + Cl^-$), но при взаимодействии с водой слабый электролит образоваться не может. Среда раствора нейтральная ($pH = 7$), т. к. концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе равны, как в чистой воде.

Другими примерами подобных солей могут быть галогениды, нитраты, перхлораты, сульфаты, хроматы и дихроматы щелочных металлов, галогениды (кроме фторидов), нитраты и перхлораты щелочноземельных металлов.

ГИДРОЛИЗ

Следует также отметить, что реакция обратимого гидролиза полностью **подчиняется принципу Ле Шателье**. Поэтому гидролиз соли можно **усилить** (и даже сделать необратимым) следующими способами:

Как гидролиз можно усилить:

- Добавить воды.
- Нагреть раствор (увеличится диссоциация воды).
- Связать один из продуктов гидролиза в труднорастворимое соединение или удалить один из продуктов в газовую фазу.

ГИДРОЛИЗ

Также гидролиз соли можно **подавить**

Как гидролиз можно подавить:

- Увеличить концентрацию растворённого вещества.
- Охладить раствор.
- Ввести в раствор один из продуктов гидролиза: подкислять (если $\text{pH} < 7$) или подщелачивать (если $\text{pH} > 7$).

Задание Сравните реакцию среды в растворах солей, не проводя вычислений: а) Na_2SO_4 ; б) Na_2SO_3 ; в) Na_2CO_3 .

Решение а) Соль Na_2SO_4 – сульфат натрия, образована сильной кислотой (серной – H_2SO_4) и сильным основанием (гидроксидом натрия – NaOH). Гидролизу подвергаются соли, содержащие слабый ион. Поскольку в этом соединении его нет, гидролиза не происходит и среда будет нейтральная. б) Соль Na_2SO_3 – сульфит натрия, образована слабой кислотой (сернистой – H_2SO_3) и сильным основанием (гидроксидом натрия – NaOH). Гидролизу подвергаются соли, содержащие слабый ион. В этом соединении им является сульфит-анион, следовательно, среда будет щелочная. в) Соль Na_2CO_3 – карбонат натрия, образована слабой кислотой (угольной – H_2CO_3) и сильным основанием (гидроксидом натрия – NaOH). Гидролизу подвергаются соли, содержащие слабый ион. В этом соединении им является карбонат-анион, следовательно, среда будет щелочная.

Задание Напишите уравнение гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, укажите реакцию среды в растворе.

Решение Сначала запишем уравнения диссоциации соли и воды: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$.
 $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Выясним слабый ион. Сульфат натрия – соль, образованная сильной кислотой – серной (H_2SO_4) и слабым основанием – гидроксидом аммония (NH_4OH).

Следовательно, протекает гидролиз по катиону:



Наличие в растворе ионов водорода свидетельствует о том, что среда кислая.