

Тема 8. «Гидролиз солей»

План лекции:

1. Понятие гидролиза
2. Количественные характеристики гидролиза
3. Виды гидролиза

1. Понятие гидролиза

Гидролиз – взаимодействие ионов и молекул с водой с образованием новых веществ – слабых электролитов. Гидролизу в воде подвержены неорганические соли, а также органические вещества: углеводы, жиры, белки, эфиры и другие вещества.

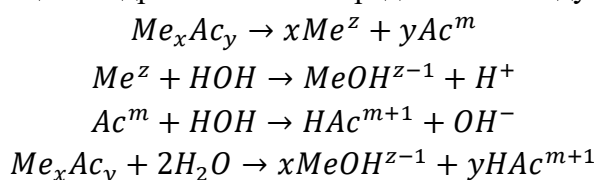
В зависимости от растворимости продуктов гидролиза процесс может быть:

1. Обратимым, если образуются слабые, но хорошо растворимые в воде электролиты;
2. Необратимым, если образуются нерастворимые вещества и газы.

При изучении процесса гидролиза неорганических солей их рассматривают как продукты взаимодействия кислот и оснований независимо от того, как на самом деле образовалась соль. Например, соль $MgCO_3$ представляют как продукт взаимодействия гидроксида магния и угольной кислоты.

Процесс гидролиза включает в себя две стадии: стадию диссоциации соли и собственно взаимодействие ионов с водой. Из этого следует, что для участия в процессе гидролиза соль должна быть растворима в воде. Понятие «нерастворимая» в данном случае весьма условно – в растворе всегда будут присутствовать ионы этой нерастворимой соли, пусть и в очень небольших количествах, так что в принципе в растворе можно обнаружить продукты гидролиза даже малорастворимых соединений. Но так как количество этих продуктов очень и очень мало, ими пренебрегают и говорят, что нерастворимые соли не гидролизуются.

В общем виде процесс гидролиза можно представить следующим образом:



Из уравнений видно, что продуктами гидролиза являются кислоты и основания, из которых соль гипотетически была образована. Если заряд иона больше единицы, процесс гидролиза, как и процесс диссоциации, протекает ступенчато, причём в растворе содержатся по большей части продукты гидролиза первой ступени.

Также из уравнений видно, что в процессе гидролиза в раствор выделяются протоны водорода и гидроксильные группы. Это означает, что присутствие солей в воде оказывает влияние на pH раствора: они могут сдвигать водородный показатель как в щелочную, так и в кислую сторону. Эти изменения pH не сравнимы по диапазону с растворами сильных кислот и оснований и составляют обычно не более единицы, но могут быть измерены инструментально и с помощью чувствительных индикаторов.

Гидролизу подвергается при нормальных условиях лишь небольшая доля вещества – не более 20%. При повышении температуры и разбавлении раствора гидролиз усиливается: увеличивается доля гидролизующихся молекул и ионов, сам гидролиз протекает глубже, до последних стадий. Температура при этом необходима для

протекания химических реакций между молекулами воды и ионами с образованием ковалентной химической связи. Разбавление раствора интенсифицирует гидролиз, поскольку при этом образуется больше «свободных» молекул воды, способных участвовать в реакциях.

2. Количественные характеристики гидролиза

Количественными характеристиками гидролиза солей являются: степень гидролиза и константа гидролиза. Обе эти величины очень похожи на характеристики процесса диссоциации. Степень гидролиза соли вычисляют как отношение молярной концентрации гидролизованной соли к ее общей концентрации в растворе:

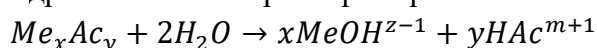
$$h = \frac{C_{\text{м гидр.}}}{C_{\text{м}}}$$

Так как молярная концентрация есть количество вещества в литре раствора, степень гидролиза можно представить и другой формулой:

$$h = \frac{n_{\text{гидр.}}}{n_{\text{исх}}}$$

Как и степень диссоциации, эта величина может принимать значения от 0 до 1, если выражена в долях, либо от 0 до 100%, если выражения выше умножить на 100%.

Константа гидролиза представляет собой частный случай применения константы равновесия к процессу гидролиза. Рассмотрим пример:



Этому равновесию соответствует константа:

$$K = \frac{[MeOH^{z-1}]^x \times [HAc^{m+1}]^y}{[Me_xAc_y] \times [H_2O]}$$

Так как концентрация воды в растворе практически постоянна при добавлении в неё соли, эту величину обычно не указывают в данном выражении и получают:

$$K = \frac{[MeOH^{z-1}]^x \times [HAc^{m+1}]^y}{[Me_xAc_y]}$$

Эта величина представляет собой константу гидролиза соли. Чем больше эта величина, тем лучше гидролизуется данная соль при определённой температуре и концентрации.

Таким образом, обе данные величины зависят от температуры раствора, концентрации соли и состава соли (её природы).

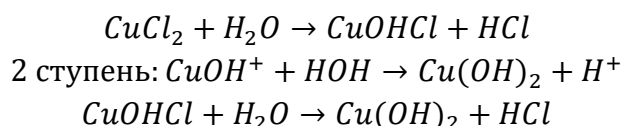
3. Виды гидролиза

В зависимости от того, из каких катионов и анионов состоит соль, выделяют 4 случая гидролиза.

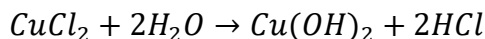
1. Если соль образована в результате взаимодействия сильной кислоты и сильного основания, гидролиз не идёт. К таким соединениям относятся, например, сульфат натрия Na_2SO_4 , хлорид рубидия $RbCl$, перманганат калия $KMnO_4$, нитрат магния $Mg(NO_3)_2$ и другие.

2. Если соль образована в результате взаимодействия сильной кислоты и слабого основания, гидролиз идёт по катиону.



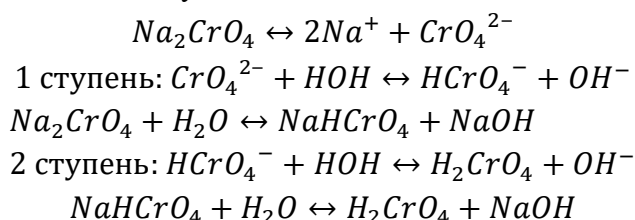


Уравнение полного гидролиза:



Так как в результате гидролиза образуются протоны водорода, такие соли сдвигают рН водного раствора в кислую сторону, то есть $\text{pH} < 7$.

3. Если соль образована в результате взаимодействия слабой кислоты и сильного основания, гидролиз идёт по аниону.



Уравнение полного гидролиза:



В данном случае в результате гидролиза выделяются гидроксид-ионы, поэтому подобные соли со «слабым» анионом сдвигают рН в щелочную сторону, то есть $\text{pH} > 7$.

4. Если соль образована в результате взаимодействия слабой кислоты и слабого основания, гидролиз идёт и по катиону, и по аниону.

$\text{Zn(NO}_2)_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{NO}_2^-$	
Гидролиз по катиону	Гидролиз по аниону
<p>1 ступень: $\text{Zn}^{2+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$</p> $\text{Zn(NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnOHNO}_2 + \text{HNO}_2$ <p>2 ступень: $\text{ZnOH}^+ + \text{HOH} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{H}^+$</p> $\text{ZnOHNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ $\text{Zn(NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnOHNO}_2 + \text{HNO}_2$
<p>Уравнение полного гидролиза:</p> $\text{Zn(NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{HNO}_2$	

При гидролизе катиона и аниона, как можно видеть из уравнений, образуются как свободные протоны водорода, так и гидроксид-ионы. Водородный показатель среды при этом будет зависеть от того, из каких ионов состоит соль, так как ионы имеют разную степень гидролиза. Определить рН среды навскидку в данном случае не получится, это расчётная величина.