

Гидролиз солей

Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Изучение тщательно очищенной от посторонних примесей воды показало, что она обладает определенной, хотя и незначительной электрической проводимостью, заметно возрастающей с повышением температуры. Так, при 273К удельная электрическая проводимость воды составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при 289К – $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Наличие электрической проводимости может быть объяснено только тем, что молекулы воды, хотя и в незначительной степени, распадаются на ионы, т.е. *вода является слабым электролитом*.

Процесс диссоциации воды может быть записан с учетом электростатического взаимодействия полярных молекул (самоионизации), в ходе которого образуются ионы гидроксония и гидроксид-ионы:



или в упрощенной форме: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Выражение для константы электролитической диссоциации воды:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}).$$

Ничтожно малая диссоциация воды позволяет считать концентрацию недиссоциированных молекул равной общей концентрации, которая для воды объемом 1л. составляет:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{MV} = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль/л} = \text{const}$$

Найдем из выражения для $K_{\text{д}}$ произведение двух постоянных при данной температуре величин:

$$K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}.$$

Произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ называется ионным произведением воды (обозначается: $K_{\text{В}}$ или K_{w}): $K_{\text{В}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. Это величина постоянная при данной температуре.

Так при 25°C, ионное произведение воды $K_{\text{В}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Таким образом, для воды, разбавленных водных растворов кислот, щелочей, солей и др. соединений ионное произведение воды практически постоянная величина и зависит только от температуры:

Температура, °C	0	25	100
$K_{\text{В}}$	$0,113 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	$55 \cdot 10^{-14}$

Растворы, в которых концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов, называют нейтральными. В чистой воде и нейтральных растворах при 25°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Если $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, то среда кислая; если $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, то среда щелочная.

Для удобства количественной характеристики кислотных или щелочных свойств растворов введена величина, называемая **водородным показателем** (pH) – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов H^+ : $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

- В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = -\lg 10^{-7} = 7$;
- в кислой среде $pH < 7$;
- в щелочной среде $pH > 7$.

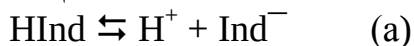
Аналогично введен гидроксильный показатель (pOH) – это отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Прологарифмируем с обратным знаком выражение для K_w при $25^\circ C$, используем введенные показатели pH и pOH и получим $pH + pOH = 14$.

Понятие об индикаторах. Индикаторы – вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора.

Индикаторами могут быть слабые органические кислоты $HInd$ и основания $IndOH$, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов:



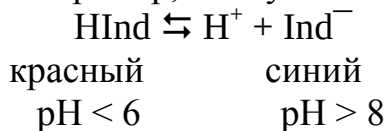
Так как процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия в схемах (а) и (б) зависит от кислотности исследуемого раствора.

В кислых растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле-Шателье находятся преимущественно в виде молекул и окраска раствора соответствует молекулярной форме индикатора $HInd$.

Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот, напротив, будут находиться в своей ионной форме Ind^+ , которая обуславливает окраску раствора.

К числу индикаторов, представляющих собой слабые органические кислоты, принадлежат лакмус, фенолфталеин, феноловый красный, ализариновый желтый. К индикаторам, представляющим слабые основания, относятся, например, метиловый оранжевый, метиловый красный. Выбор того или иного индикатора определяется интервалом pH , в котором необходимо поддерживать кислотность исследуемого раствора.

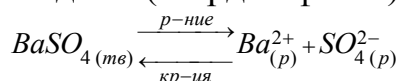
Например, лакмус



$pH = 6 \div 8$ область перехода pH (фиолетовый цвет).

Гетерогенное равновесие. Произведение растворимости. Подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита. Вследствие динамического характера равновесия скорость процесса растворения осадка будет совпадать со скоростью обратного процесса кристаллизации.

Например, возьмем насыщенный раствор нерастворимого сильного электролита $BaSO_4$. В растворе устанавливается гетерогенное равновесие между осадком (твердой фазой) электролита и ионами электролита в растворе:



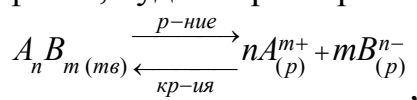
Его можно охарактеризовать с точки зрения закона действующих масс, записав выражение для константы гетерогенного равновесия K :

$$K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

Преобразуем это выражение к виду: $K[BaSO_4] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$; $[BaSO_4] = \text{const}$, как для твердого вещества, то $K[BaSO_4] = \text{const}$ при данной температуре. Отсюда следует, что произведение концентраций ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} также представляет собой постоянную величину. Это произведение называется произведением растворимости ПР:

$$\text{ПР}(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}].$$

В общем виде для насыщенного раствора малорастворимого или нерастворимого сильного электролита A_nB_m , находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет характерен следующий обратимый процесс:



для которого

$$\text{ПР}(A_nB_m) = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m.$$

Таким образом, *гетерогенное равновесие «осадок – насыщенный раствор» подчиняется правилу произведения растворимости: произведение концентраций ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется произведением растворимости (ПР).*

Из понятия ПР вытекают три следствия:

1. Условие образования осадка.

При увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов становится больше ПР. При этом равновесие смещается в сторону образования осадка.

Осадок образуется, если произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, больше величины произведения растворимости: $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m > \text{ПР}(A_nB_m)$.

В результате образования осадка концентрация другого иона, входящего в состав электролита, тоже изменяется. Устанавливается новое равновесие, при котором произведение концентрации ионов электролита вновь становится равным ПР.

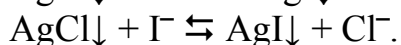
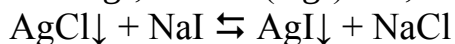
2. Условие растворения осадка.

Напротив, если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрацию одного из ионов (например, связав его каким-либо другим ионом), про-

изведение концентраций ионов будет меньше значения PP , раствор становится ненасыщенным, а равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка.

Осадок растворяется, если произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, меньше величины произведения растворимости: $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m < PP (A_n B_m)$.

3. Условие получения одного малорастворимого соединения (II) из другого малорастворимого соединения (I): $PP_{II} < PP_I$. Например, химическое равновесие приведенной ниже реакции будет смещено вправо, в сторону образования AgI , т.к. $PP(AgI) = 1,5 \cdot 10^{-16} < PP(AgCl) = 1,56 \cdot 10^{-10}$:



Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше PP , тем больше растворимость. PP – табличная величина.

Исходя из значений PP , можно выразить растворимость малорастворимых сильных электролитов в воде и растворах, содержащих другие электролиты.

Пример.

Произведение растворимости йодида свинца (II) при $20^\circ C$ равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите растворимость соли (в моль/л) при указанной температуре.

$t = 20^\circ C$

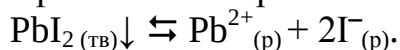
$PP(PbI_2) = 8 \cdot 10^{-9}$

S-?

Решение. Уравнение электролитической диссоциации растворенной соли (сильного электролита):



Уравнение гетерогенного равновесия в растворе:



Обозначим искомую растворимость PbI_2 через s (моль/л): $s = C(PbI_2)$.

Концентрация растворившейся соли PbI_2 в насыщенном растворе составляет s ; за счет диссоциации данного сильного электролита в соответствии со стехиометрическими соотношениями в растворе содержится s моль/л ионов Pb^{2+} и $2s$ моль/л ионов I^- , т.е. $[Pb^{2+}] = s$; $[I^-] = 2s$.

Согласно правилу произведения растворимости и с учетом приведенных соотношений:

$$PP_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3,$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{PP_{PbI_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

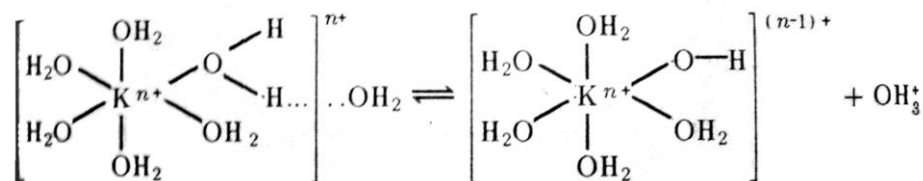
Ответ: $S = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Гидролиз солей

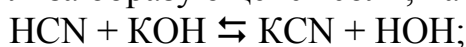
Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. Гидролиз – частный случай сольволиза – реакции обмена между растворителем и растворенным веществом, разновидность реакций ионного обмена. В результате протекания гидролиза:

- происходит изменение pH среды;
- образуются малодиссоциирующие соединения.

Механизм гидролиза. Для разных типов соединений он различен. Так, гидролиз солей можно рассматривать:



во-первых, как процесс, обратный реакциям нейтрализации; реакция нейтрализации между различными по силе кислотами и основаниями не всегда протекает до конца вследствие протекания обратного процесса – гидролиза образующейся соли, например:



во-вторых, как результат поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой (все ионы в растворе гидратированы); чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз.

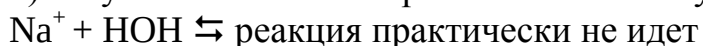
Рассмотрим возможные случаи поляризующего действия ионов на гидратную оболочку:

1. Катионы.

В водном растворе катионы существуют в виде катионных аквакомплексов, которые образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия $\text{K} - \text{OH}_2$ ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и т.д.). Аквакомплексы, в свою очередь, гидратированы посредством водородных связей. Можно считать, что чем выше заряд и меньше размеры катиона, тем сильнее его акцепторная способность (прочнее связь $\text{K} - \text{OH}_2$), тем сильнее поляризуется связь $\text{O}-\text{H}$ координированной молекулы воды и тем сильнее водородная связь между координированной молекулой H_2O в комплексе и молекулами воды гидратной оболочки комплекса. Все это может привести к разрыву связи $\text{O}-\text{H}$ в координированной молекуле H_2O , к превращению водородной связи $\text{H} \dots \text{OH}_2$ в ковалентную с образованием OH_3^+ и гидроксоаквакомплекса по схеме:

В соответствии с последовательным усилением акцепторной способности катионов (увеличением их заряда и уменьшением размеров) возможны два случая:

1) отсутствие заметного разложения молекул воды:

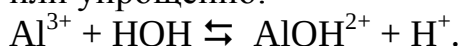


Подобным образом ведут себя слабые акцепторы электронных пар – катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Fr^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), т.е. катионы, образующие сильные основания – щелочи;

2) обратимое разложение молекул воды с образованием гидроксоаквакомплексов:



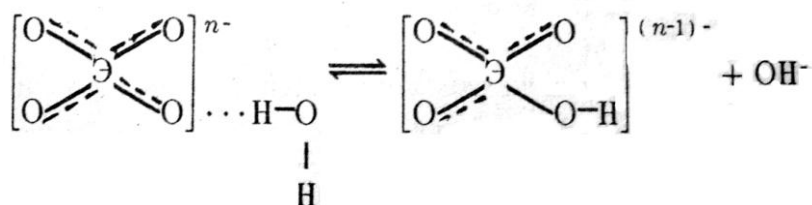
или упрощенно:



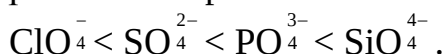
Избыток ионов H^+ обуславливает кислую среду раствора. Этот случай характерен для двух- и трехзарядных катионов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и т.д.), т.е. катионов, образующих слабые основания. Чем слабее основание, тем интенсивнее протекает гидролиз.

2. Анионы.

Их гидратация осуществляется за счет водородной связи, которая может перейти в ковалентную в результате поляризационного взаимодействия между анионом и молекулами воды:

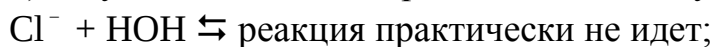


Чем больше отрицательный заряд и меньше размер аниона, тем он более сильный донор электронных пар и тем легче отрывает протон от молекулы воды. Например, прочность водородной связи возрастает в ряду анионов, образованных р-элементами III периода:



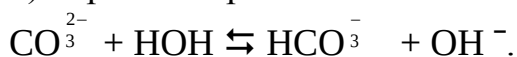
В зависимости от электродонорной активности анионов возможны два случая:

1) отсутствие заметного разложения молекул воды:



подобным образом ведут себя слабые доноры электронных пар – однозарядные анионы (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-), анионы SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} и другие кислотные остатки сильных кислот;

2) обратимое разложение молекул воды:



Избыток OH^- ионов обуславливает щелочную реакцию среды. Этот случай характерен для одно- двух- и многозарядных анионов (CN^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.), т.е. кислотных остатков слабых кислот и кислот средней силы. Чем слабее кислота, тем интенсивнее протекает гидролиз.

Суммарный эффект гидролиза определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов.

Различают следующие варианты взаимодействия солей с молекулами воды:

I. **Соли сильных оснований и слабых кислот** (KCN , CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2S , K_2S и т.д.).

При диссоциации данных солей в растворе образуются катионы, слабо поляризующие гидратную оболочку, т.е. практически не взаимодействующие с водой, и анионы, поляризующие гидратную оболочку, т.е. обратимо взаимо-

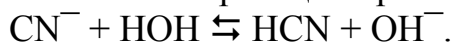
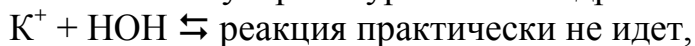
действующие с водой. В этом случае гидролиз идет по аниону, при этом образуется щелочная среда ($\text{pH} > 7$).

Пример 1: процесс гидролиза цианида калия, KCN – соль, образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HCN.

Уравнение электролитической диссоциации соли:



Ионно-молекулярные уравнения гидролиза:



Молекулярное уравнение гидролиза: $\text{KCN} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KOH}$.

Пример 2: гидролиз сульфида натрия, Na_2S – соль образована слабой многоосновной кислотой H_2S и сильным основанием NaOH. Так как диссоциация многоосновных кислот протекает ступенчато, то и гидролиз их солей будет также протекать ступенчато.

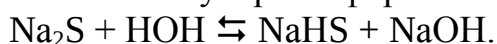
Уравнение электролитической диссоциации соли:



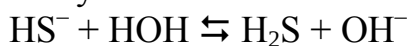
I ступень:



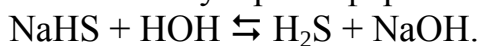
или в молекулярной форме



II ступень:



или в молекулярной форме



Гидролиз по первой ступени всегда протекает в большей степени, чем по второй. Это обусловлено уменьшением константы диссоциации при переходе от $K_{\text{д1}}$ к $K_{\text{д2}}$ (для H_2S $K_{\text{д1}} > K_{\text{д2}}$): поскольку ион HS^- диссоциирует слабее, чем H_2S , то он и образуется в первую очередь при гидролизе Na_2S .

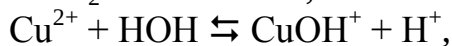
Кроме того, ионы OH^- , образующиеся при гидролизе по первой ступени, способствуют смещению равновесия второй ступени влево, т.е. также подавляют гидролиз по второй ступени.

Вывод: если соль образована сильным основанием и слабой кислотой, то происходит обратимый гидролиз по аниону. Растворы таких солей имеют щелочную среду. В обычных условиях гидролиз по многозарядному аниону протекает по первой ступени с образованием кислых солей, т.к. последующие ступени подавлены из-за накопления в растворе ионов OH^- .

II. Соли слабых оснований и сильных кислот (NH_4Cl , CuCl_2 , CuSO_4 , ZnCl_2 , AgNO_3 и т.д.).

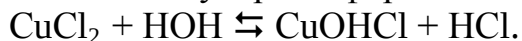
При диссоциации данных солей образуются катионы, поляризующие гидратную оболочку, т.е. обратимо взаимодействующие с водой, и анионы, слабополяризующие гидратную оболочку, т.е. практически не взаимодействующие с водой. В этом случае гидролиз протекает по катиону, при этом образуется

кислая среда ($\text{pH} < 7$). Примером служит процесс гидролиза CuCl_2 , соли, образованной слабым двухкислотным основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl :



$\text{Cl}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons$ реакция практически не идет

или в молекулярной форме

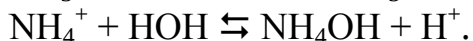
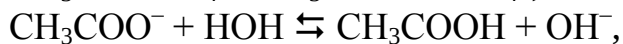


Так как диссоциация многокислотных оснований протекает ступенчато, то и гидролиз их солей будет протекать также ступенчато, но константа диссоциации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по первой ступени $K_{\text{д1}}$ больше константы диссоциации по второй ступени $K_{\text{д2}}$ ($K_{\text{д1}} > K_{\text{д2}}$). Т.е. ион CuOH^+ диссоциирует слабее, чем $\text{Cu}(\text{OH})_2$, то он и образуется в первую очередь при гидролизе. Кроме того, ионы H^+ , образующиеся при гидролизе по первой ступени, способствуют смещению равновесия второй ступени влево, т.е. подавляют гидролиз по второй ступени, он происходит в ничтожно малой степени и его не учитывают.

Вывод: если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, то происходит обратимый гидролиз по катиону. Растворы таких солей имеют кислую среду. В обычных условиях гидролиз по многозарядному катиону протекает по первой ступени с образованием основных солей, т.к. последующие ступени подавлены из-за накопления в растворе ионов H^+ .

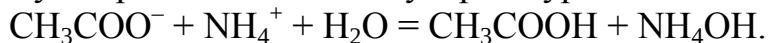
III. Соли слабых оснований и слабых кислот ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и т.д.).

При диссоциации данных солей в растворе образуются катионы и анионы, поляризующие гидратную оболочку, т.е. взаимодействующие с водой. В этом случае гидролиз протекает и по катиону, и по аниону. Примером может служить процесс гидролиза $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - соли, образованной слабой уксусной кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH . Запишем ионно-молекулярные уравнения отдельно для процессов гидролиза катиона и аниона, протекающих одновременно:

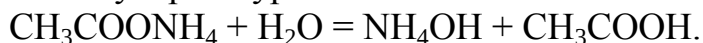


Итак, при гидролизе аниона образуются ионы OH^- , а при гидролизе катиона – ионы H^+ . Эти ионы не могут в значительных концентрациях сосуществовать одновременно; они соединяются, образуя молекулы слабого электролита – воды. Это приводит к смещению обоих равновесий вправо. Иначе говоря, в этом случае гидролиз катиона и гидролиз аниона взаимно усиливают друг друга, и в совокупности процесс протекает практически необратимо.

Суммарное ионно-молекулярное уравнение:



Молекулярное уравнение:



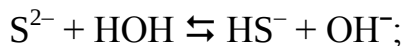
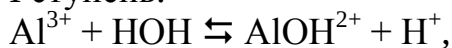
Реакция растворов солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, определяется относительной силой образовавшихся кислоты и основания, зависит от соотношения их констант диссоциации. Если константа диссоциации кислоты больше константы диссоциации основания, то раствор имеет слабокислую реакцию, при обратном соотношении констант диссоциации – слабощелочную, т.е. pH близко к семи ($pH \approx 7$).

Второй пример:

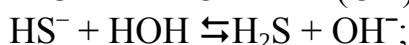
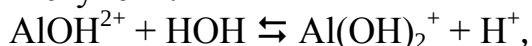
Al_2S_3 – соль образована слабым основанием $Al(OH)_3$ и слабой кислотой H_2S . Ионы, образовавшиеся в растворе при диссоциации данной соли, будут одновременно подвергаться гидролизу. При этом будет происходить взаимное усиление гидролиза каждого из ионов (смещение химического равновесия вправо) из-за связывания ионов H^+ и OH^- в молекулы слабого электролита H_2O . Поэтому гидролиз каждого из ионов будет идти по всем ступеням, до конца с образованием $Al(OH)_3$ и H_2S :



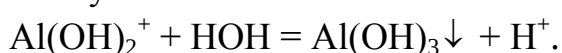
I ступень:



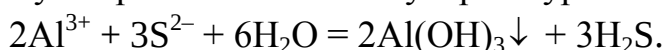
II ступень:



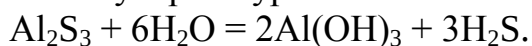
III ступень:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение:



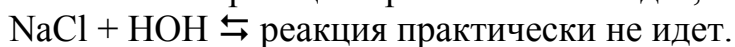
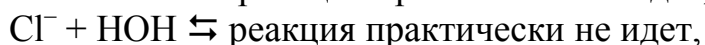
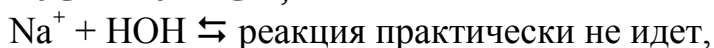
Молекулярное уравнение:



Вывод: если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то гидролиз происходит и по катиону, и по аниону, взаимно усиливающий друг друга, протекающий практически необратимо с образованием слабого основания и слабой кислоты. Характер среды близок к нейтральному.

IV. Соли сильных оснований и сильных кислот ($NaCl$, K_2SO_4 , $NaNO_3$ и т.д.).

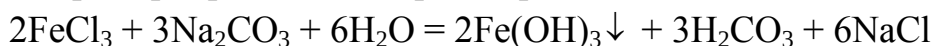
В этом случае поляризующее влияние катионов и анионов на молекулы воды невелико. Гидролиз практически не происходит, поэтому растворы таких солей практически нейтральны ($pH \approx 7$). Например:



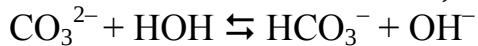
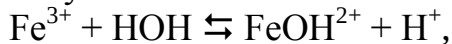
Вывод: если соль образована сильным основанием и сильной кислотой, то гидролиз не происходит; растворы таких солей практически нейтральны ($pH \approx 7$).

V. Совместный гидролиз двух солей. Рассмотрим, что произойдет при сливании растворов двух солей, одна из которых образована слабым основанием и сильной кислотой, а другая сильным основанием и слабой кислотой.

Например, при сливании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 :

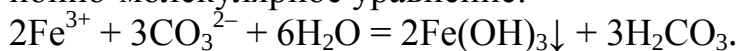


I ступень:

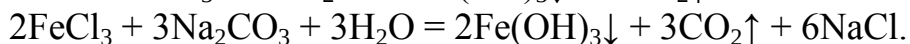
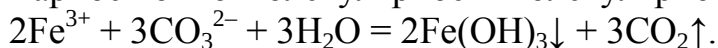


и т.д. по ступеням, как в случае соли, образованной слабой многоосновной кислотой и слабым многокислотным основанием.

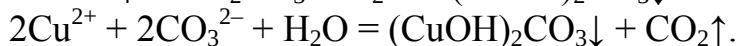
Образующиеся ионы H^+ и OH^- будут нейтрализовать друг друга на каждой ступени гидролиза, связываясь в молекулы слабого электролита воды, гидролиз обоих ионов усиливается, что приводит к протеканию всех ступеней гидролиза и образованию конечных продуктов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2CO_3 . Суммарное ионно-молекулярное уравнение:



С учетом разложения H_2CO_3 на H_2O и CO_2 , окончательные уравнения (суммарное ионно-молекулярное и молекулярное) будут иметь вид:



В подобных случаях в осадок выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза. Так, растворимость карбоната гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ меньше, чем гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поэтому при сливании растворов CuSO_4 и Na_2CO_3 конечным продуктом гидролиза является именно $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$:



Вывод: если в растворе присутствуют две соли, одна из которых гидролизуется по аниону, другая по катиону, то гидролиз обеих солей усиливается, протекает необратимо с образованием конечных продуктов (слабого основания и слабой кислоты). Растворы таких солей имеют среду, близкую к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$).

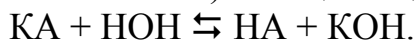
Количественные характеристики процесса гидролиза. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза h и константой гидролиза K_r . Степень гидролиза представляет собой отношение числа молекул N_r , подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных молекул N_o , которое определяется концентрацией вещества:

$$h = \frac{N_r}{N_o}.$$

Степень гидролиза соли, как правило, невелика, зависит от константы гидролиза и концентрации соли и выражается в процентах или долях единицы. Так, в 0,1 м CH_3COONa и NH_4Cl при 298 К она составляет примерно 10^{-4} , т.е. в этих растворах гидролизована лишь одна из 10 000 молекул. Причина

столь низкой степени гидролиза кроется в том, что один из участников реакции – вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ.

Более конкретной характеристикой является константа гидролиза. Запишем уравнение гидролиза соли КА (здесь K^+ - катион металла, A^- - анион кислотного остатка) в общем виде:



Этому равновесию отвечает константа равновесия:

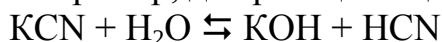
$$K = \frac{[HA][KOH]}{[KA][H_2O]}.$$

Концентрация воды в разбавленных растворах представляет собою практически постоянную величину. Обозначая $K[H_2O]=K_r$, получим:

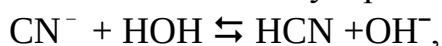
$$K_r = \frac{[HA][KOH]}{[KA]}.$$

Величина K_r называется **константой гидролиза соли**. Ее значение характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу; чем больше K_r , тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз.

Например, для реакции гидролиза цианида калия



или в ионно-молекулярном виде



выражение для константы гидролиза будет иметь вид

$$K_r = \frac{[KOH][HCN]}{[KCN]} = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]}.$$

Выразим из выражения для ионного произведения воды K_v концентрацию гидроксид-ионов: $[OH^-] = K_v / [H^+]$. Подставим это соотношение в предыдущее выражение для K_r :

$$K_r = \frac{K_v [HCN]}{[H^+][CN^-]} = \frac{K_v}{K_{HCN}}.$$

По этой формуле мы можем вычислить K_r цианида калия, воспользовавшись значением константы диссоциации синильной кислоты:

$$K_r = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-10}} = 1,27 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты $K_{д.кисл}$ зависимостью

$$K_r = \frac{K_v}{K_{д.кисл}}, \text{ где } K_v - \text{ ионное произведение воды.}$$

Это уравнение показывает, что K_r тем больше, чем меньше $K_{д.кисл}$. Иными словами, *чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли.*

Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, аналогичное соотношение связывает константу гидролиза с константой диссоциации основания $K_{\text{Досн}}$:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{с}}}{K_{\text{Досн}}}.$$

Поэтому чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные им соли.

Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, константа гидролиза связана с константами диссоциации кислоты и основания следующим соотношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{с}}}{K_{\text{Дкисл}} * K_{\text{Досн}}}.$$

Эти уравнения служат количественным подтверждением вывода: чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает.

Константа гидролиза связана со степенью гидролиза h уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда для диссоциации слабого электролита:

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C}{1-h},$$

где C – молярная концентрация соли в растворе.

Чаще всего гидролизованная часть соли очень мала, а концентрация продуктов гидролиза незначительна. В подобных случаях $h \ll 1$, и в знаменателе последней формулы этой величиной можно пренебречь. Тогда связь между K_{Γ} и h выразится более простыми соотношениями:

$$K_{\Gamma} = h^2 C \quad \text{или} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}.$$

Из последнего уравнения следует, что степень гидролиза данной соли тем больше, чем меньше ее концентрация; иначе говоря, при разбавлении раствора гидролизующейся соли степень ее гидролиза возрастает.

Влияние различных факторов на глубину процесса гидролиза. На глубину гидролиза, как на обратимый процесс, влияют следующие факторы:

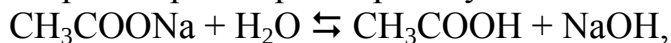
1. *Природа соли.*

Природа соли проявляется в величине константы гидролиза.

2. *Концентрация раствора.*

Из последнего уравнения следует, что степень гидролиза данной соли тем больше, чем меньше ее концентрация; иначе говоря, при разбавлении раствора гидролизующейся соли степень ее гидролиза возрастает. Например, уменьшение концентрации раствора Na_2CO_3 от 0,1 до 0,001 моль/л при 298 К приводит к увеличению степени гидролиза от 0,029 до 0,34.

Рассмотрим влияние концентрации раствора на глубину гидролиза ацетата натрия. В растворе гидролизующейся соли устанавливается равновесие:



которому отвечает константа гидролиза:

$$K_r = \frac{[CH_3COOH][NaOH]}{[CH_3COONa]}$$

При разбавлении раствора и увеличении в нем относительной концентрации воды в соответствии с принципом Ле-Шателье происходит смещения равновесия в сторону прямой реакции, т.е. гидролиз усиливается (увеличивается степень гидролиза соли – h).

Разбавим раствор в 10 раз. В первый момент концентрации всех веществ – CH_3COONa , CH_3COOH и $NaOH$ – уменьшаются в 10 раз. Вследствие этого числитель правой части уравнения константы гидролиза уменьшится в 100 раз, а знаменатель – в 10 раз. Но K_r , как всякая константа равновесия, не зависит от концентрации веществ. Поэтому равновесие нарушится. Для того чтобы оно установилось, числитель дроби должен возрасти, а знаменатель – уменьшиться, т.е. некоторое количество соли должно дополнительно гидролизаться. В результате этого концентрации CH_3COOH и $NaOH$ возрастут, а концентрация CH_3COONa – уменьшится. Таким образом, степень гидролиза h увеличится.

3. Температура раствора.

Поскольку обратный гидролизу процесс – реакция нейтрализации протекает с выделением теплоты, то реакция гидролиза представляет собой эндотермический процесс ($\Delta H > 0$). Согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры ведет к усилению гидролиза, а понижение температуры – к его ослаблению.

4. Введение в раствор кислоты или основания.

Подавлению гидролиза способствует введение в раствор одного из продуктов гидролиза (кислоты или основания). Для усиления гидролиза надо сделать все наоборот.

Итак, максимальная степень гидролиза достигается при высоких температурах и в разбавленных растворах.

Напротив, для уменьшения степени гидролиза необходимо использовать возможно более концентрированные растворы солей при низких температурах, а также добавлять к раствору один из продуктов гидролиза: кислоту или щелочь.