

§1. Сущность процесса гидролиза и причины, вызывающие его протекание.

Гидролизом соли называется реакция обменного разложения с участием молекул воды и ионов соли, в результате которой образуется слабодиссоциированное или труднорастворимое соединение.

Сущность гидролиза заключается в смещении химического равновесия процесса электролитической диссоциации воды:



В чистой воде концентрация ионов водорода H^+ равна концентрации ионов OH^- и поэтому $\text{pH} = 7$. При внесении в воду солей, в состав которых входят ионы слабых кислот (или слабых оснований), эти ионы связываются с ионами H^+ или OH^- с образованием слабого электролита. Протекание гидролиза как обратимого ионно-обменного процесса как раз и объясняется выполнением одного из условий протекания обратимых процессов – в ходе гидролиза образуется слабый электролит.

Равновесие между молекулами воды и ее ионами нарушается, наблюдается избыток либо гидроксид-ионов – OH^- (создается щелочная среда), либо катионов водорода (протонов H^+) – наблюдается кислая реакция полученного раствора.

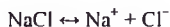
Следовательно, гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабых электролитов, т. е. соли, образованные:

- а) слабым основанием и сильной кислотой, например NH_4NO_3 ,
- б) слабой кислотой и сильным основанием, например Na_2CO_3 ;
- в) слабым основанием и слабой кислотой, например Al_2S_3 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Соли сильных оснований и сильных кислот, например NaCl , KNO_3 не гидролизуются, так как в этом случае в ходе обменных ионных процессов образование слабых электролитов не происходит. Ионы, образующие воду, связаны между собой намного сильнее, чем ионы, образующие молекулы солей, поэтому процесс в целом сдвинут вправо, но разрушение соли водой (гидролиз) не наблюдается.

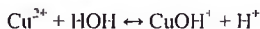
§2. Типы гидролиза в зависимости от состава соли.

1. Если соединение при ионизации в растворе образует катионы и анионы, которые слабо поляризуют гидратную оболочку, гидролиз практически не происходит и pH среды не изменяется:



В этом случае можно сказать, что соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются.

2. Если соединение при ионизации образует катионы, которые поляризуют молекулы гидратной оболочки, и анионы, слабо поляризующие их, то происходит гидролиз по катиону. При этом образуется **кислая** среда:



Обобщая этот пример, можно сделать вывод, что гидролизу по катиону подвержены соли слабого основания и сильной кислоты.

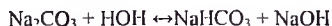
3. Если соединение при растворении ионизируется на слабополяризующие катионы и среднеполяризующие анионы, то происходит гидролиз по аниону и в результате гидролиза создается **щелочная** среда:



$\text{Na}^+ + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не идет

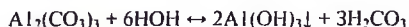


или



В этом случае обобщенно можно сказать, что гидролиз по аниону происходит у солей сильных оснований и слабых кислот.

4. Если соединение при ионизации образует среднеполяризующие катионы и анионы, то происходит гидролиз и по катиону, и по аниону. При этом обычно наблюдается гидролиз с образованием малорастворимых слабых оснований и слабых кислот:



Характер среды в этом случае определяется относительной силой образовавшихся кислоты и основания. Этот случай гидролиза имеет место для солей слабых оснований и слабых кислот.

Для случаев 2 и 3 степень гидролиза (отношение количества гидролизованного вещества к общему количеству растворенного вещества) обычно невелика. Так, в растворе Na_2CO_3 с концентрацией 0,1 моль/л она составляет при 25° С около 2,7%, а в растворе NaCN с концентрацией 0,1 моль/л — около 1,5%. В случае 4 гидролиз протекает практически нацело.

Таким образом, суммарный эффект гидролиза определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов. Чем больше поляризующее действие катионов или анионов соли на молекулы воды, тем сильнее гидролиз.

В соответствии с законом действующих масс (ЗДМ) это означает что, чем слабее кислота или основание образующие соль, тем гидролиз данной соли протекает интенсивнее.

§3. Условия протекания гидролиза.

1. Согласно принципу Ле Шателье степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора (увеличением концентрации воды). Например, при $t=25^\circ\text{C}$ для реакции



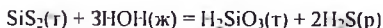
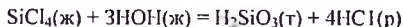
при концентрации соли 0,1 моль/л степень гидролиза составляет 2,7%, а при концентрации 0,001 моль/л — уже 34%.

2. Степень гидролиза возрастает также с повышением температуры, что повышает диссоциацию воды.

3. Усилить или ослабить гидролиз можно, меняя реакцию среды раствора соли. Для солей подвергающихся гидролизу по K^+ , необходимо подкисление для ослабления гидролиза и подщелачивание для его усиления.

Поэтому для предотвращения гидролиза в нежелательных случаях растворы солей хранят в концентрированном виде в темном прохладном месте, создавая соответствующую реакцию среды раствора добавлением кислоты или щелочи.

Существенно отличен характер гидролиза ковалентных соединений. Большинство соединений неметаллов с неметаллами в воде претерпевает необратимое гидролитическое разложение:



Полный (необратимый) гидролиз в данном случае происходит в результате того, что в ходе процесса образуются малорастворимые и газообразные продукты, удаляющиеся из сферы реакции.

§4. Правила записи уравнений гидролиза солей.

Ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза составляются по тем же правилам, что и ионно-молекулярные уравнения реакций обмена.

При этом необходимо помнить, что сильные электролиты в ионных уравнениях гидролиза записываются в виде ионов, слабые электролиты – в виде молекул. Вода в данных реакция всегда записывается в молекулярном виде. Следует учитывать, что в каждом акте (ступени) гидролиза принимает участие всегда одна молекула воды. Гидролиз протекает активно только по первой ступени. Вторая и все последующие стадии для солей, не подвергающихся полному гидролизу, протекают лишь в том случае, если созданы условия, способствующие дальнейшему протеканию гидролиза (речь идет о солях многоосновных кислот или многокислотных оснований (имеют несколько групп OH). Для подобных солей по первой ступени гидролиза образуются кислые или основные соли соответственно.

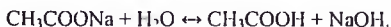
Далее приведены примеры записи уравнений гидролиза солей различных типов.

Пример 1. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции гидролиза солей: а) CH_3COCNa ; б) CuSO_4 . Указать реакцию среды растворов этих солей.

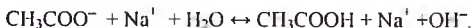
Решение:

а) **Ацетат натрия CH_3COONa** — соль слабой кислоты CH_3COOH и сильного основания NaOH . При растворении в воде анионы CH_3COO^- (как ионы слабой кислоты) связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита CH_3COOH . Соль гидролизруется по аниону:

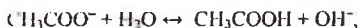
1. Молекулярное уравнение:



2. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

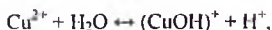


3 Краткое уравнение гидролиза



В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор CH_3COONa имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

б) Сульфат меди CuSO_4 — соль слабого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Cu^{2+} связывают гидроксильные ионы OH^- ионы, образуя катионы основной соли $(\text{CuOH})^+$. Молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не образуются, так как ионы $(\text{CuOH})^+$ существуют намного труднее, чем молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизует по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



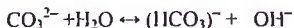
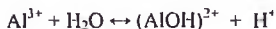
молекулярное уравнение:



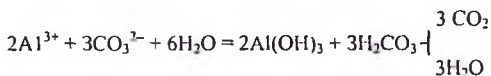
В растворе создается избыток ионов H^+ , поэтому раствор CuSO_4 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Пример 2. Какие вещества образуются при сливании растворов AlCl_3 и Na_2CO_3 ? Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения.

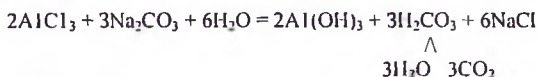
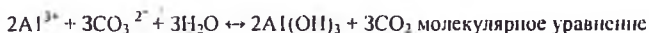
Решение. Соль AlCl_3 гидролизует по катиону слабого основания, а Na_2CO_3 по аниону слабой кислоты:



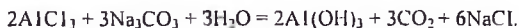
Поскольку соли находятся в одном сосуде ионы H^+ и OH^- , появляющиеся в растворе, взаимодействуют с образованием молекулы слабого электролита H_2O и происходит взаимное усиление гидролиза этих солей. При этом равновесие гидролиза сдвигается вправо и гидролиз каждой соли идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2CO_3 (или CO_2). Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или



или



§5. Значение гидролиза.

Гидролиз играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов. Гидролитические процессы вместе с процессами растворения играют важную роль в обмене веществ. С ними связано поддержание на определенном уровне кислотности крови и других физиологических жидкостей.

За счет гидролитических процессов происходит усвоение питательных веществ — жиров, белков, углеводов, представляющих собой сложные высокомолекулярные соединения. В организме происходит ферментативный гидролиз этих сложных веществ на составляющие их вещества, а затем построение организмом новых веществ, необходимых для построения органов и тканей.

Действие многих химиотерапевтических средств связано с их кислотно-основными свойствами и склонностью их к гидролизу. С этими свойствами необходимо считаться и при решении вопросов о допустимости одновременного назначения пациенту различных препаратов.

Гидролиз широко используется в химической промышленности и в аналитической химии, как в качественном, так и в количественном анализе. Он существенно влияет на геохимические процессы.