

Занятие №3
«ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ»
Вопросы к занятию.

1. Протолитическое равновесие в реакциях сольволиза.
2. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза.
3. Расчет pH в реакциях гидролиза.
4. Факторы, влияющие на степень гидролиз.
5. Лабораторный практикум. Характерные реакции катионов V и VI аналитических групп.
6. Решение задач.
7. Тестовые задания для самостоятельного решения.

§1. Протолитическое равновесие в реакциях сольволиза

Сольволиз – это процесс взаимодействия растворенных веществ с растворителем. Если растворитель вода, то реакция называется гидролизом. Гидролизу могут подвергаться различные классы химических соединений, а именно, соли, гидриды нитриды, эфиры, углеводы и др.

В живых организмах происходит гидролиз белков, жиров и других веществ, что способствует обменным процессам.

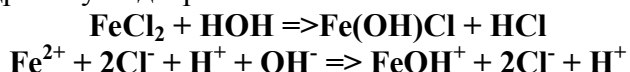
При гидролизе веществ происходит передача протона, поэтому этот тип реакций относят к протолитическим. При передаче протона, как правило, меняется значение pH среды, что необходимо учитывать при аналитических определениях различных веществ.

Гидролиз солей - это химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

Если рассматривать соль как продукт нейтрализации основания кислотой, то можно разделить соли на *четыре группы*, для каждой из которых гидролиз будет протекать по-своему.

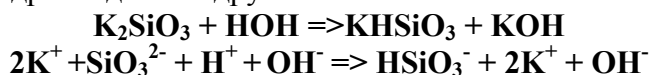
Соль, образованная *сильным основанием и сильной кислотой* (KBr, NaCl, NaNO₃), гидролизу подвергаться не будет, так как в этом случае слабый электролит не образуется. Реакция среды остается нейтральной

В соли, образованной *слабым основанием и сильной кислотой* (FeCl₂, NH₄Cl, Al₂(SO₄)₃, MgSO₄) гидролизу подвергается катион:



В результате гидролиза образуется слабый электролит, ион H и другие ионы. pH раствора < 7 (раствор приобретает кислую реакцию).

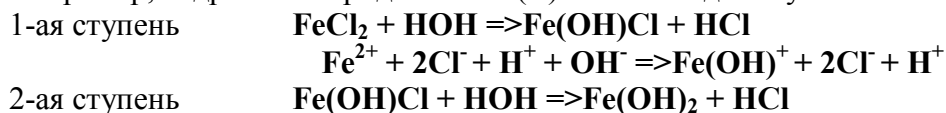
Соль, образованная *сильным основанием и слабой кислотой* (KClO, K₂SiO₃, Na₂CO₃, CH₃COONa) подвергается гидролизу по аниону, в результате чего образуется слабый электролит, гидроксид ион и другие ионы.



pH таких растворов > 7 (раствор приобретает щелочную реакцию).

Соль, образованная *слабым основанием и слабой кислотой* (CH₃COONH₄, (NH₄)₂CO₃, Al₂S₃), гидролизуются и по катиону, и по аниону. В результате образуется малодиссоциирующие основание и кислота.

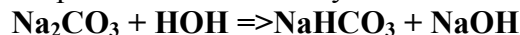
Гидролиз многокислотных солей и многоосновных кислот проходит ступенчато. Например, гидролиз хлорида железа (II) включает две ступени:



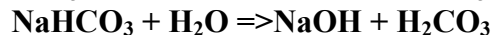


Гидролиз карбоната натрия включает две ступени:

1-ая ступень

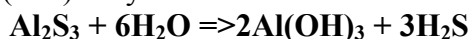


2-ая ступень



Гидролиз - процесс обратимый. Повышение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов препятствует протеканию реакции до конца. Параллельно с гидролизом проходит реакция нейтрализации, когда образующееся слабое основание ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) взаимодействует с сильной кислотой, а образующаяся слабая кислота (CH_3COOH , H_2CO_3) - со щелочью.

Гидролиз протекает необратимо, если в результате реакции образуется нерастворимое основание и (или) летучая кислота:



§2. Степень и константа гидролиза

Количественно процесс гидролиза характеризуется **степенью гидролиза** (h) и **константой гидролиза** (K_r), которые связаны между собой

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C_r}}$$

Константа гидролиза определяется природой гидролизующегося иона. Для её расчёта нужно знать константу ионизации сопряжённой кислоты или основания. Степень гидролиза зависит от природы соли и её концентрации.

Гидролиз протекает в заметной степени только в разбавленных растворах,

тогда $c_{\text{H}_2\text{O}} \approx \text{const}$, следовательно, $K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \approx \text{const}$. Это произведение называется **константой гидролиза** (K_r):

$$K_z = \frac{K_w}{K_{\text{основание}}}$$

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w - \text{ионное произведение воды}$$

Из выражения (следует, что уменьшение силы основания ведет к увеличению константы гидролиза, а следовательно, и степени гидролиза.

Степень гидролиза увеличивается с уменьшением силы основания и концентрации соли.

Повышение температуры сопровождается увеличением K_w , что также ведет к росту β .

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз по аниону).

$$K_z = \frac{K_w}{K_{\text{кислота}}}$$

где $K_{\text{кислота}}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием (гидролиз по аниону и катиону).

Константа гидролиза в этом случае определяется константой диссоциации слабой кислоты и слабого основания:

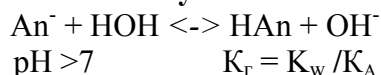
$$K_z = \frac{K_w}{K_{\text{кислота}} K_{\text{основание}}}$$

§3. Расчет pH в реакциях гидролиза

Для гидролизующихся солей рассчитывают: $[H^+]$, $[OH^-]$, pH, pOH.

a_{H^+} , a_{OH^-} , p_{H^+} , p_{OH^-} , pH раствора соли зависит от природы и концентрации гидролизующихся ионов в растворе.

А) Для солей, гидролизующихся по аниону:



$$pH > 7 \quad K_r = K_w / K_A$$

$$[OH^-] = h \cdot C_{\text{соли}} = \sqrt{\frac{K_r}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_A}}$$

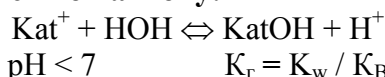
$$pOH = -\lg[OH^-] \Rightarrow pH = 14 - pOH$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_A}{C_{\text{соли}}}}$$

или в логарифмической форме:

$$pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}$$

Б) Для солей, гидролизующихся по катиону:



$$pH < 7 \quad K_r = K_w / K_B$$

$$[H^+] = h \cdot C_{\text{соли}} = \sqrt{\frac{K_r}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_B}}$$

$$pH = -\lg [H^+]$$

или в логарифмической форме:

$$pH = \frac{1}{2}pK_w - \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}$$

В) Для солей, гидролизующихся по катиону и аниону, реакция раствора может быть нейтральной, слабокислой или слабосредней в зависимости от относительной силы кислоты и основания, образующих соль.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_A}{K_B}}$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}pK_B$$

Количественные характеристики гидролиза солей приведены в таблице 4

Количественные характеристики гидролиза

Таблица 4

Показатели	Соль, образованная		
	слабой кислотой и сильным основанием	слабым основанием и сильной кислотой	слабой кислотой и слабым основанием
$K_{\text{гидр}}$	$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$	$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$	$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a K_b}$
h	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a C}}$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b C}}$	$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a K_b}}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_a}{C}}$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C}{K_b}}$	$\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_a}{K_b}}$
pH	$7 + \frac{1}{2}(pK_a + \lg C)$	$7 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg C)$	$7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$

§4. Факторы, влияющие на степень гидролиза.

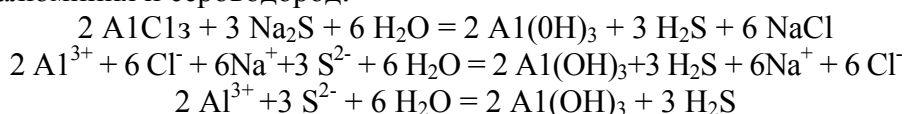
Для усиления или подавления гидролиза можно использовать химические и физические способы.

Химические способы основаны на изменении концентраций веществ, находящихся в равновесии. Если в раствор гидролизующейся соли ввести реагент, связывающий образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- , то, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие смещается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью до образования его конечных продуктов. Аналогичное действие оказывает добавление в раствор воды -разбавление наиболее простой способ усиления гидролиза.

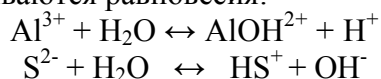
Физическим способом равновесие при гидролизе может быть смещено путём изменения температуры. Обратный гидролизу процесс - реакция нейтрализации - протекает с выделением теплоты, а гидролиз представляет собой эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры ведет к усилению гидролиза, а понижение - к ослаблению.

Реакции взаимного усиления гидролиза

Реакцию дающую точно такие же продукты, как и в предыдущем примере можно провести другим способом. Если взять раствор хлорида алюминия и добавить к нему раствор сульфида натрия, то вместо ожидаемого сульфида алюминия мы получим осадок гидроксида алюминия и сероводород:



Такие реакции называются реакциями взаимного усиления гидролиза. В растворах AlCl_3 и Na_2S по отдельности устанавливаются равновесия:



При смешивании этих растворов протоны связываются гидроксид-ионами в молекулу воды и равновесие, в соответствии с принципом Ле Шателье, смещается вправо. Тоже самое происходит с последующими степенями гидролиза катиона. В результате гидролиз катиона алюминия и сульфидного аниона проходит практически до конца. Поэтому в уравнениях гидролиза таких солей между исходными веществами и продуктами реакции ставят знак "=" или "→". Приведем еще один пример подобной реакции:

