

## Лекция 17

### Гидролиз солей. Малорастворимые электролиты

#### План лекции

1. Гидролиз солей.
2. Количественные характеристики процесса гидролиза.
3. Гидролиз по катиону и аниону.
4. Расчет pH растворов солей.
5. Малорастворимые сильные электролиты
6. Произведение растворимости

**Гидролиз солей** - реакции обмена между молекулами воды и ионами соли с образованием слабых электролитов.

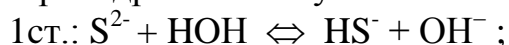
Все соли можно разделить на 4 типа:

1) Соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями – гидролиз по катиону ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  и т. д.)

Например:  $\text{Ag}^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$  - кислая среда  $\text{pH} < 7$ .

2) Соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями - гидролиз по аниону ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и т. д.)

Например: гидролиз по ступеням:



3) Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой - гидролиз по аниону и по катиону ( $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  и т.д.)

Например:  $\text{NH}_4\text{CN} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$ .

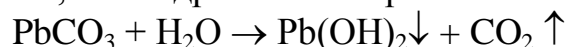
Гидролиз по аниону:  $\text{CN}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$  ;

по катиону:  $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$  ;

суммарно:  $\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$  .

Среда слабоосновная, или слабокислая, или нейтральная (здесь – слабоосновная, т.к.  $\text{CN}^-$  гидролизует сильнее).

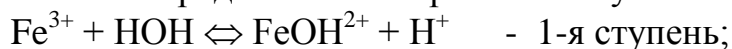
Если в результате гидролиза образуются малорастворимые или газообразные вещества, то гидролиз необратимый:

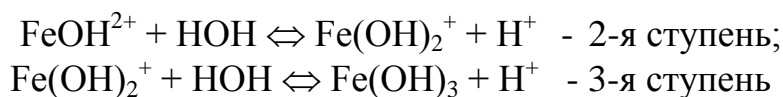


4) Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, – гидролизу не подвергаются ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbNO}_3$  и т. д.)

Раствор нейтральный:  $\text{pH} \approx 7$ .

Гидролиз многозарядных ионов протекает ступенчато:





При комнатных температурах гидролиз идет преимущественно по 1-ой ступени.

**Смещение гидролитического равновесия** в сторону усиления гидролиза:

- разбавление (увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ ),
- повышение температуры (эндотермическая реакция  $\Delta H_{\Gamma} > 0$ ),
- удаление продуктов гидролиза из сферы реакции (связывание ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ).

Например, при сильном разбавлении раствора, при нагревании или добавлении оснований равновесие гидролиза иона железа (III) смещается вправо и гидролиз может идти вплоть до выпадения осадка малорастворимого  $\text{Fe(OH)}_3$ .

### Количественные характеристики гидролиза.

**Константа гидролиза  $K_{\Gamma}$**  – константа гидролитического равновесия реакции  $\text{Ag}^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$ .

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{AgOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Ag}^+}} \quad - \text{константа гидролиза (для разбавленных растворов } a = c)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{AgOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{K_B \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}$$

$K_{\text{Д(AgOH)}} : \text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{ДAgOH (продукта)}}} \quad - \text{константа гидролиза по катиону}$$

Для процесса гидролиза по ступеням:

1ст.:  $\text{S}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$  основная среда,

2ст.:  $\text{HS}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$   $\text{pH} > 7$ .

Для 1-й стадии:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{C_{HS^-} \cdot C_{OH^-}}{C_{S^{2-}}} = \frac{C_{HS^-} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{S^{2-}} \cdot C_{H^+}}, \text{ откуда}$$

$$K_{\Gamma_1} = \frac{K_B}{K_{ДHS^-}} = \frac{K_B}{K_{продукта}} = \frac{K_B}{K_{Д2H_2S}}$$

$$K_{\Gamma(1ст)} = 10^{-14} / 10^{-14} = 1$$

Для 2-й стадии:

$$K_{\Gamma_2} = \frac{C_{H_2S} \cdot C_{OH^-}}{C_{HS^-}} = \frac{C_{H_2S} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HS^-} \cdot C_{H^+}}, \text{ откуда}$$

$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_B}{K_{ДH_2S}} = \frac{K_B}{K_{продукта}} = \frac{K_B}{K_{Д1H_2S}}$$

$$K_{\Gamma(2ст)} = 10^{-14} / 1,1 \cdot 10^{-7} = K_{\Gamma(2ст)} = 10^{-14} / 1,1 \cdot 10^{-7} = 9,1 \cdot 10^{-8}$$

Нетрудно видеть, что  $K_{\Gamma(1ст)} > K_{\Gamma(2ст)}$ .

Если соль образована **слабым основанием и слабой кислотой**, то

$$K_{\Gamma} = K_B / K_{Дк} \cdot K_{До}$$

где  $K_{Дк}$  и  $K_{До}$  - константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания - продуктов гидролиза.

**Степень гидролиза  $\beta$** : отношение концентрации гидролизованных ионов соли к общей концентрации ионов, подвергающихся гидролизу.

$$\beta = \frac{c_{\Gamma}}{c_o},$$

$c_{\Gamma}$  - равновесная концентрация гидролизованных ионов;

$c_o$  - исходная концентрация ионов соли, подвергающихся гидролизу.

По определению, всегда  $\beta < 1$ .

**Связь степени гидролиза  $\beta$  с константой гидролиза  $K_{\Gamma}$**

(аналогично закону Оствальда):

$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot c_0 / (1 - \beta)$$

Если  $\beta \ll 1$ , то  $K_{\Gamma} \approx \beta^2 \cdot c_0$  и  $\beta \approx \sqrt{K_{\Gamma} / c_0}$ .

**Вывод:** с уменьшением концентрации гидролизующейся соли *степень гидролиза* (то есть глубина его протекания) *увеличивается*.

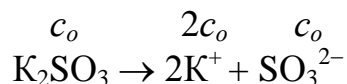
Константа гидролиза (как и любая константа равновесия) зависит:

- от природы реагентов,
- от температуры, так как гидролиз - процесс эндотермический ( $\Delta H_{\Gamma} < 0$ ) и с ростом температуры  $K_{\Gamma}$  увеличивается.

### Расчет pH растворов солей с гидролизом по аниону:

**Задача.** Рассчитать  $K_{\Gamma}$ ,  $\beta$  и pH 0,01 М раствора  $K_2SO_3$ , учитывая 1-ю ступень.

**Решение.** Диссоциация сильного электролита  $K_2SO_3$ :



Гидролиз по  $SO_3^{2-}$ :

1-ая ступень:  $SO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HSO_3^- + OH^-$

$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_B}{K_{\text{дн}HSO_3^-}} = \frac{K_B}{K_{\text{д}2H_2SO_3}} = \frac{10^{-14}}{6.3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}$$

2-ая ступень:  $HSO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_3 + OH^-$

$$K_{\Gamma 2} = \frac{K_B}{K_{\text{д}1H_2SO_3}} = \frac{10^{-14}}{1.7 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-13}; \quad K_{\Gamma 1} \gg K_{\Gamma 2}$$

1-й способ

	$SO_3^{2-}$	$HSO_3^-$	$OH^-$
$c_{\text{исход}}$	$c_0$	0	0
$\Delta c$	$x$	$x$	$x$
$c_{\text{равн}}$	$c_0 - x$	$x$	$x$

$$K_{\Gamma 1} = \frac{[HSO_3^-] \cdot [OH^-]}{[SO_3^{2-}]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} (*) \Rightarrow x = [OH^-] \Rightarrow pOH \Rightarrow pH$$

$$x = [OH^-] = 4 \cdot 10^{-5}; \quad pOH = -\lg[OH^-] = 4,4; \quad pH = 14 - 4,4 = 9,6.$$

**Обратная задача.** Зная pH раствора, рассчитать его концентрацию  $c_0$ .

**Алгоритм решения:**  $pH \Rightarrow pOH; \quad x = 10^{-pOH} \Rightarrow (*) \Rightarrow c_0$

2-й способ

По определению:  $\beta = c_{\Gamma}/c_0 = [\text{OH}]/c_0 \Rightarrow [\text{OH}] = \beta \cdot c_0$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}] = 14 + \lg \beta \cdot c_0$$

а)  $\beta$  - по строгой формуле;

б)  $\beta$  - по приближенной формуле (если  $K_{\Gamma} < 10^{-4}$ ):

$$\beta \approx \sqrt{K_{\Gamma} / c_0} = \sqrt{1.59 \cdot 10^{-7} / 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-3} \ll 1 \Rightarrow$$

расчет по приближенной формуле правомерен.

$$[\text{OH}] = \beta \cdot c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg [\text{OH}] = 14 - 4,4 = 9,6$$

$$K_{\Gamma} = K_B / K_D \Rightarrow \beta \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} \Rightarrow c_{\text{OH}^-} = \beta \cdot c_0 \Rightarrow \text{pH} = 14 + \lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0}$$

**Приближенный расчет pH растворов гидролизующихся солей по катиону:**

$$K_{\Gamma} = K_B / K_{D_{\text{осн}}} \Rightarrow \beta \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}} \Rightarrow c_{\text{H}^+} = \beta \cdot c_0 \Rightarrow \text{pH} = -\lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0}$$

**Если гидролиз идет по катиону и аниону:**

**то концентрация соли не влияет на  $\beta \Rightarrow$**

$$\beta \approx \sqrt{K_{\Gamma}}$$

$$\text{где } K_{\Gamma} = K_B / K_{\text{ДК}} \cdot K_{\text{ДО}} ; [\text{H}^+] = \sqrt{K_B \cdot K_{\text{ДК}} / K_{\text{ДО}}}$$

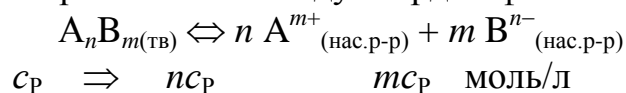
$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_B + 1/2 \lg K_{\text{Д(к-ты)}} - 1/2 \lg K_{\text{Д(осн)}})$$

## Малорастворимые электролиты

Напомним:

**Растворимость  $C_p$  - концентрация насыщенного раствора электролита при данной температуре**

В насыщенных растворах сильных электролитов  $A_n B_m$  устанавливается равновесие между твердой фазой и ионами в р-ре:



$$K = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m$$

в насыщенных растворах произведение активностей - const

$$K = \text{ПР}_{AnBm}, \text{ т.к. } a_{AnBm(\text{тв})} = \text{const}$$

**ПР<sub>AnBm</sub> - произведение растворимости**

**Произведение активностей ионов, содержащихся в насыщенном растворе электролита, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется произведением растворимостей.**

ПР зависит: от природы электролита, от температуры;

ПР не зависит от активностей ионов.

Имеет практическое значение для малорастворимых соединений, когда  $\gamma \rightarrow 1$  и  $a \approx c$ . ПР<sub>25С</sub> таких малорастворимых электролитов табулированы.

• Пример:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{тв}) \Leftrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{р-р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р-р})$

$$\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ при } 298\text{K}$$

**Условие выпадения осадка малорастворимого вещества из раствора:**

Если  $(a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m) > \text{ПР}_{\text{табл}}$  – осадок выпадает.

Если  $(a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m) < \text{ПР}_{\text{табл}}$  – осадок не выпадает.

**Пример.** Можно ли приготовить раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  концентрации  $c=2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, если  $\text{ПР } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 6 \cdot 10^{-6}$

**Решение.**  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$

1) Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2}(c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2) = 8 \cdot 10^{-3};$$

2) По правилу ионной силы определим коэффициенты активности из таблицы:

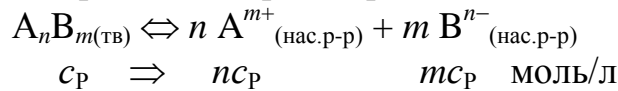
$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \approx 0,61 \quad \gamma_{\text{OH}^-} \approx 0,93$$

3) Рассчитаем произведение активностей ПА в растворе требуемой концентрации:

$$\text{ПА} = a_{\text{Ca}^{2+}}(a_{\text{OH}^-})^2 = 0,61 \cdot 2 \cdot 10^{-3} (0,93 \cdot 4 \cdot 10^{-3})^2 = 1,69 \cdot 10^{-8}$$

**ВЫВОД:**  $\text{ПА} < \text{ПР}_{\text{табл}} \rightarrow$  раствор заданной концентрации можно приготовить.

Зная ПР, легко рассчитать растворимость  $c_p$  и наоборот:



$$ПР = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m = (\gamma_A^{m+} \cdot n \cdot c_p)^n \cdot (\gamma_B^{n-} \cdot m \cdot c_p)^m =$$

$$= (\gamma_A^{m+})^n \cdot (\gamma_B^{n-})^m \cdot n^n \cdot m^m \cdot (c_p)^{n+m}$$

$$c_p = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{(\gamma_{A^{m+}})^n \cdot (\gamma_{B^{n-}})^m \cdot n^n \cdot m^m}}$$

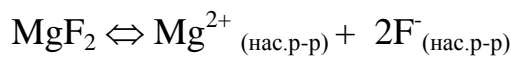
**растворимость малорастворимого сильного электролита.**

если  $\gamma \rightarrow 1$ ,

$$c_p = \sqrt[n+m]{ПР / n^n \cdot m^m}$$

**Задача.** Определить  $c_p$   $MgF_2$ , в растворе, в котором  $\gamma(Mg^{2+}) = 0,7$ ,  $\gamma(F^-) = 0,96$ .

**Решение:**



$$ПР(MgF_2) = 4 \cdot 10^{-9} = a_{Mg^{2+}} \cdot a_{F^-}^2$$

$$c_p = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-9}}{0,7 \cdot 0,96^2 \cdot 2^2 \cdot 1}} = \sqrt[3]{1,55 \cdot 10^{-9}} = 0,54 \cdot 10^{-2} \quad \text{МОЛЬ/Л.}$$

**Растворимость  $c_p$  зависит от:**

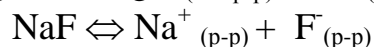
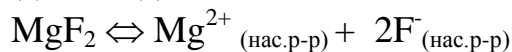
1) ионной силы раствора – введение растворимого электролита, не имеющего общих ионов(напр. NaCl)

$$ПР = \gamma_{Mg^{2+}} \cdot c_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{F^-}^2 \cdot c_{F^-}^2$$

С ростом ионной силы раствора ( $I$ )  $\Rightarrow \gamma_i \downarrow \Rightarrow c_p$  увеличивается.

$\Rightarrow$  так как при  $T = \text{const} \Rightarrow ПР = \text{const}$

2) введения одноименного иона

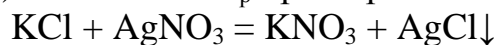


$c_{F^-} \uparrow \Rightarrow$  равновесие смещается влево  $\Rightarrow c_p \downarrow$

На этом явлении основано разделение элементов методом осаждения:

растворимость  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  падает при введении в раствор хорошо растворимых  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow$  ионы жесткости  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  удаляются из раствора.

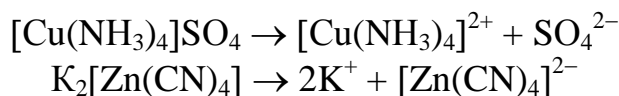
3) Повышение  $c_p$  при образовании комплексов:



$\text{AgCl} \downarrow + \text{KCl} = \text{K}[\text{AgCl}_2]$ - хорошо растворим.

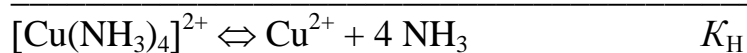
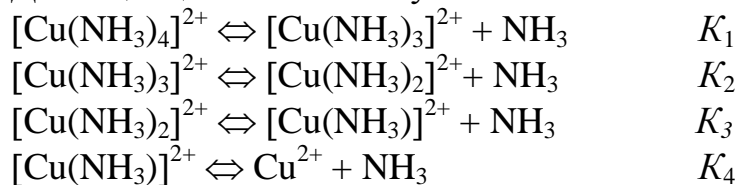
## РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Комплексные соединения* диссоциируют в растворах как сильные электролиты на внешнюю и внутреннюю сферы (комплексы).



Комплексы (комплексные ионы) диссоциируют как слабые электролиты.

Диссоциация - многоступенчатая:



Константа суммарной реакции  $K_H$  - *константа нестойкости*, равна произведению констант диссоциации по отдельным ступеням

$$K_H = K_1 K_2 K_3 K_4.$$

$$K_H = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^4}{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} \approx \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2,14 \cdot 10^{-13} \quad \text{при } 298\text{K}$$

В растворах прочных комплексов концентрация *ионов комплексообразователя* мала.

В общем виде для диссоциации комплекса  $[\text{MX}_n]^z \Leftrightarrow \text{M}^{n+} + n\text{X}^m$



$$K_H = \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_{X^m}^n}{a_{[MX_n]^z}}$$

$z$  - заряд комплекса;  $n^+$  - заряд комплексообразователя;  $m$  - заряд лиганда.  
Константа обратного процесса, т. е. процесса образования комплекса, называется **константой устойчивости**.

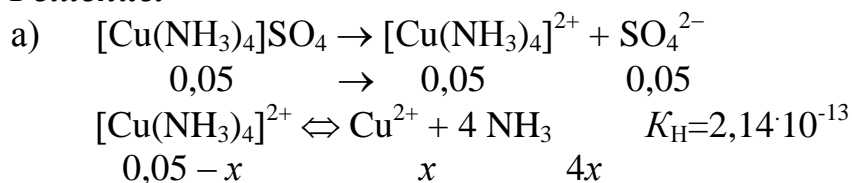
$$K_y = 1/K_H.$$

Чем ниже константа нестойкости комплекса и чем выше константа устойчивости, тем прочнее комплекс.

Константы нестойкости  $K_H$  и устойчивости  $K_y$  зависят от природы лигандов и комплексообразователя, а также от значения координационного числа.

**Пример.** Определите концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в 0,05 М растворе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ : а) в отсутствие избытка лигандов; б) при концентрации аммиака  $\text{NH}_3$  0,1 моль/л

**Решение.**



$$K_H = x \cdot (4x)^4 / (0,05 - x) \approx x \cdot (4x)^4 / 0,05 = 2,14 \cdot 10^{-13}$$

$$\Rightarrow x = [\text{Cu}^{2+}] = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

(т.к.  $K_H$  очень мало, можно пренебречь  $x$  по сравнению с 0,05)

б) при избытке  $\text{NH}_3$  вместо  $4x \rightarrow 0,1$

$K_H = x \cdot (0,1)^4 / 0,05 = 2,14 \cdot 10^{-13}$ . Откуда  $x = [\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-10}$  моль/л, то есть на 5-6 порядков меньше!