



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ –  
МСХА имени К.А. Тимирязева

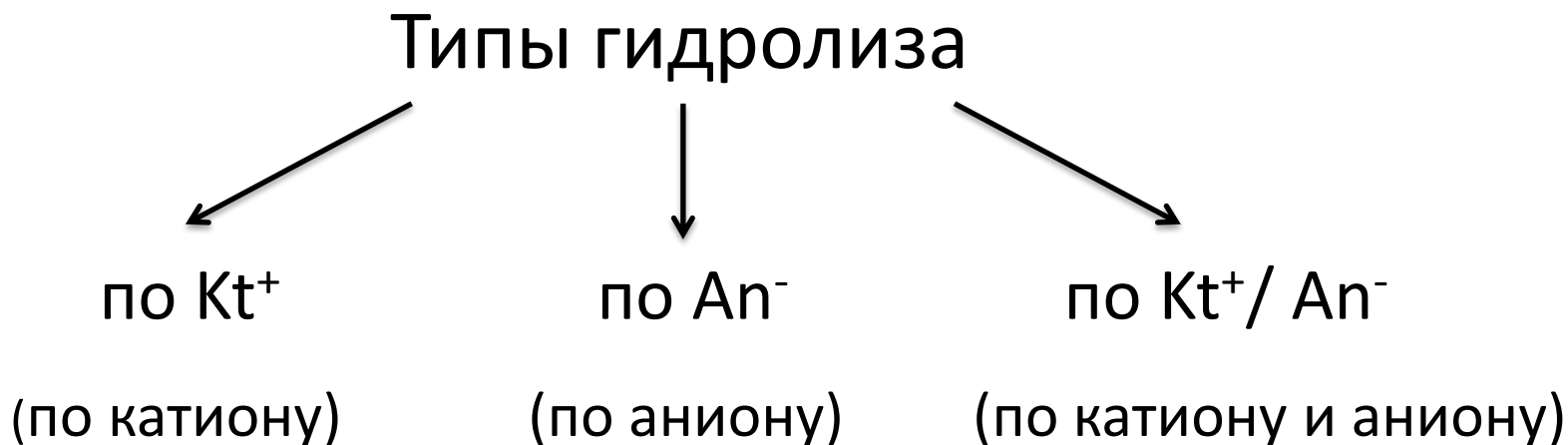
**Лекция**  
**«Гидролиз солей»**  
**для бакалавров по направлению**  
**подготовки 35.03.03 – Агрохимия и**  
**агрочвоведение**

Дисциплина «Химия неорганическая»

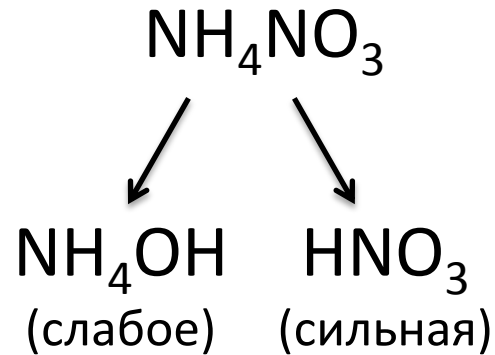
Лектор - доцент О.В. Елисеева

**Гидролиз** – от греч. «гидро» - вода, «лизис» - разложение.

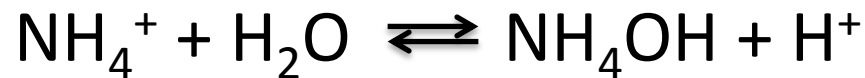
**Гидролиз солей** – это взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабой кислоты или слабого основания. Это процесс ступенчатый и чаще всего обратимый.



По  $K_t^+$ , когда соль образована слабым основанием и сильной кислотой



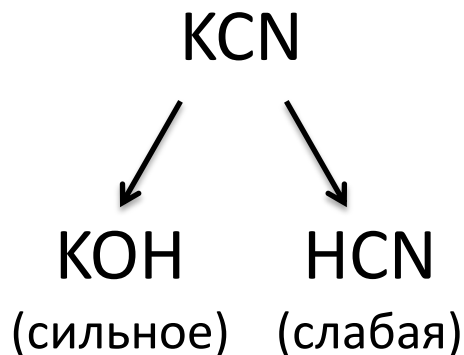
Сокращённая ионная форма уравнения гидролиза:



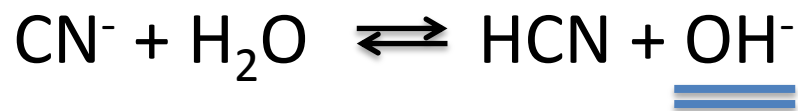
      

среда кислая

По  $An^-$ , когда соль образована сильным основанием и слабой кислотой

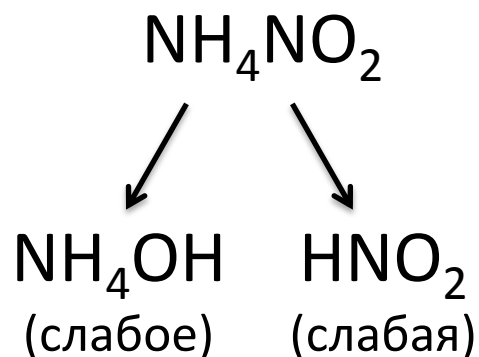


Сокращённая ионная форма уравнения гидролиза:

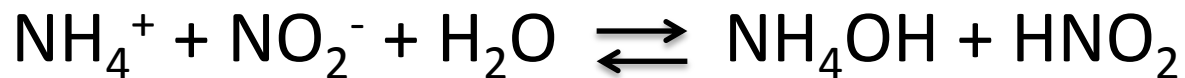


среда щелочная

По  $K_t^+/A_n^-$ , когда соль образована слабым основанием и слабой кислотой



Сокращённая ионная форма уравнения гидролиза:

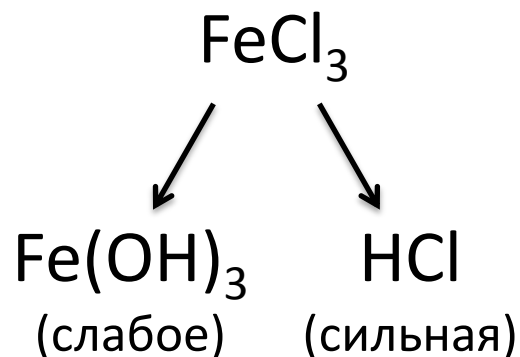


При гидролизе по  $Kt^+/An^-$  реакция среды определяется силой кислоты или основания:

- 1) если кислота более сильный электролит, чем основание, то есть  $K_{д\text{ к-ты}} > K_{д\text{ осн.}}$ , то среда будет кислая;
- 2) если кислота менее сильный электролит, чем основание, то есть  $K_{д\text{ к-ты}} < K_{д\text{ осн.}}$ , то среда будет щелочная;
- 3) если кислота и основание – одинаковые по силе электролиты, то есть  $K_{д\text{ к-ты}} \approx K_{д\text{ осн.}}$ , то среда будет нейтральная.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой при обычных условиях гидролизу не подвергаются, так как ионы таких солей при взаимодействии с водой не образуют слабых электролитов. В этом случае реакция среды будет определяться диссоциацией воды  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ , то есть будет нейтральной.

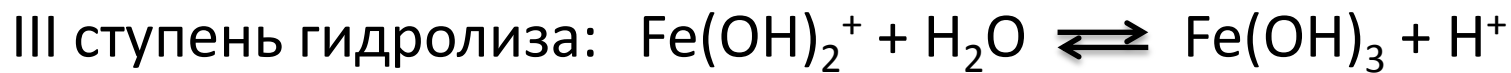
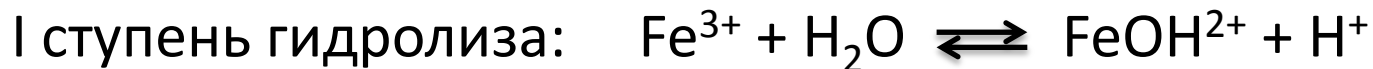
Соли, образованные многозарядным анионом слабой кислоты (например,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) или многозарядным катионом слабого основания (например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), гидролизуются ступенчато.



гидролиз по  $\text{Kt}^+$



У катиона  $\text{Fe}^{3+}$  абсолютная величина заряда равна 3, значит гидролиз будет протекать по трём ступеням.

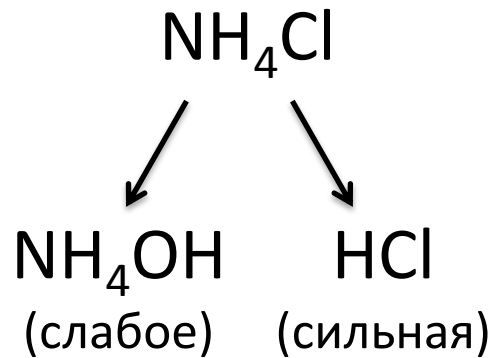


При комнатной температуре гидролиз по III ступени практически не идёт, по II ступени идёт плохо. Лучше всего гидролиз идёт по I ступени, так как при диссоциации воды, участвующей в реакции гидролиза, в растворе в зависимости от типа гидролиза накапливаются либо  $\text{H}^+$ , либо  $\text{OH}^-$ . Это приводит к смещению равновесия диссоциации воды в сторону образования молекул воды, то есть диссоциация воды подавляется.

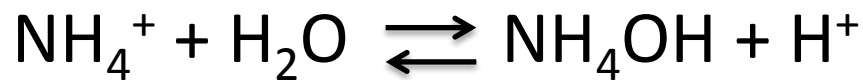


## Константа гидролиза

Реакции гидролиза, как правило, обратимые и подчиняются закону действующих масс.



гидролиз по  $\text{Kt}^+$



$$K_{\text{р.г.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

В разбавленных растворах равновесную концентрацию воды  $[H_2O]$  можно считать постоянной.

Умножим левую и правую части равенства на  $[H_2O]$ :

$$\underbrace{K_{p.g.} \cdot [H_2O]}_{K_r} = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+] \cdot [H_2O]} \cdot [H_2O]$$

Произведение двух постоянных величин – константы равновесия гидролиза  $K_{p.g.}$  и равновесной концентрации воды  $[H_2O]$  – есть величина постоянная и называется **константой гидролиза ( $K_r$ )**.

$$K_r = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}$$

Домножим числитель и знаменатель правой части равенства на равновесную концентрацию гидроксид-ионов [OH<sup>-</sup>]:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad K_B$$

Уравнение диссоциации:  $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$K_D = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}, \text{ то есть } \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_D}$$

Таким образом,

$$K_r = \frac{K_B}{K_{D \text{ осн.}}}$$

при гидролизе по Kt<sup>+</sup>

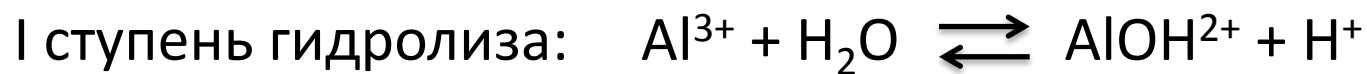
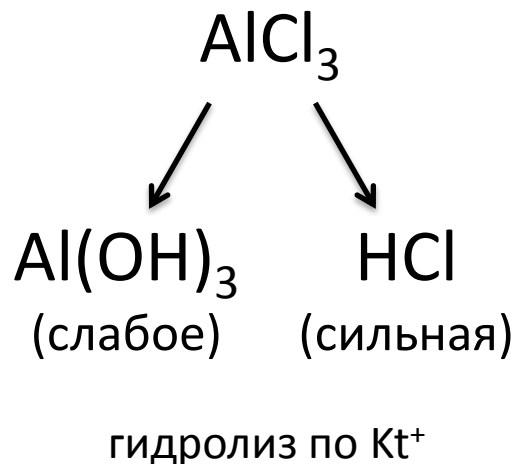
$$K_r = \frac{K_B}{K_{D \text{ к-ты}}}$$

при гидролизе по An<sup>-</sup>

$$K_r = \frac{K_B}{K_{D \text{ осн.}} \cdot K_{D \text{ к-ты}}}$$

при гидролизе по Kt<sup>+</sup>/An<sup>-</sup>

Если гидролиз идёт ступенчато, то каждая его ступень характеризуется своей константой гидролиза.



При расчёте константы гидролиза для данной ступени гидролиза нужно использовать константу диссоциации того слабого электролита, который на данной ступени гидролиза образуется.

Уравнение диссоциации  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



На I ступени гидролиза образовался слабый электролит, катион  $\text{AlOH}^{2+}$ , диссоциация (распад на ионы) которого проходит по 3 ступени, поэтому для расчёта  $K_{\text{г}1}$  нужно использовать  $K_{\text{д}3}$ .

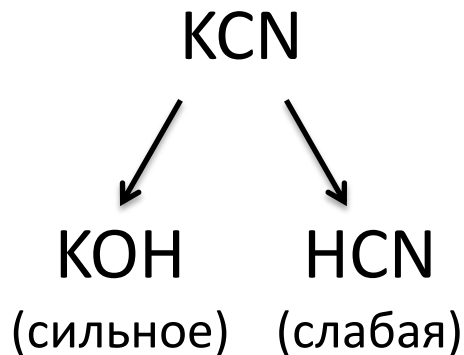
Получаем,

$$K_{\text{г}1} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}3}}$$

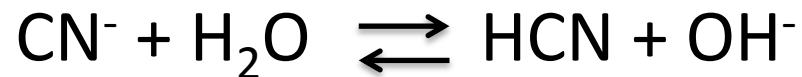
## Степень гидролиза

Степень гидролиза ( $h$ ) – это отношение концентрации прогидролизованной соли к общей концентрации соли.

$$h = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{соли}}}, \quad [\text{в долях или \%}]$$



гидролиз по  $\text{An}^-$



Из уравнения реакции гидролиза получаем:

$$C_{\text{гидр.}} = [\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$$

Учитывая это, можно записать:

$$h = \frac{[\text{HCN}]}{C_{\text{соли}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{соли}}}$$

Отсюда получаем:

$$[\text{HCN}] = h \cdot C_{\text{соли}} \quad [\text{OH}^-] = h \cdot C_{\text{соли}}$$

$[\text{CN}^-]$  — это концентрация не прогидролизованной соли, то есть

$$[\text{CN}^-] = C_{\text{соли}} - C_{\text{гидр.}}$$

$$h = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{соли}}} \implies C_{\text{гидр.}} = h \cdot C_{\text{соли}}, \text{ тогда}$$

$$[\text{CN}^-] = C_{\text{соли}} - h \cdot C_{\text{соли}} = C_{\text{соли}} \cdot (1 - h)$$

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{h \cdot C_{\text{соли}} \cdot h \cdot C_{\text{соли}}}{C_{\text{соли}} \cdot (1 - h)}$$

$$K_{\text{г}} = \frac{h^2 \cdot C_{\text{соли}}}{1 - h}$$

В большинстве случаев  $C_{\text{соли}} \gg C_{\text{гидр.}}$ , поэтому  $h \ll 1$ ,  
тогда:  $1 - h \approx 1$

Получаем:  $K_{\text{г}} \approx h^2 \cdot C_{\text{соли}}$

Но при гидролизе по  $\text{An}^-$ :  $K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д к-ты}}}$



Если равны левые части двух равенств, то равны и правые:

$$\frac{K_B}{K_{DK-ты}} = h^2 \cdot C_{соли}$$

Отсюда получаем:

$$h = \sqrt{\frac{K_B}{C_{соли}}} = \sqrt{\frac{K_B}{K_{DK-ты} \cdot C_{соли}}} \quad \left. \vphantom{\sqrt{\frac{K_B}{C_{соли}}}} \right\} \text{при гидролизе по } An^-$$

Аналогично получаем:

$$h = \sqrt{\frac{K_B}{K_{Dосн.} \cdot C_{соли}}}$$

при гидролизе по  $Kt^+$

$$h = \sqrt{\frac{K_B}{K_{DK-ты} \cdot K_{Dосн.}}}$$

при гидролизе по  $Kt^+/An^-$

Из полученных уравнений видно, от чего зависит степень гидролиза:

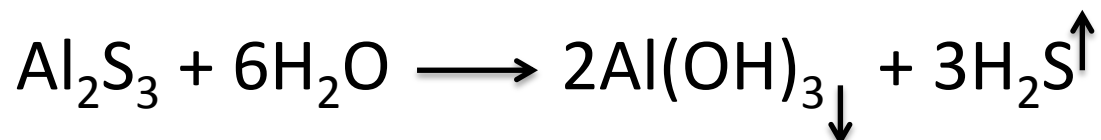
1. От температуры, так как ионное произведение воды ( $K_w$ ) зависит от температуры: чем больше температура раствора, тем больше степень гидролиза.

2. От природы соли: чем сильнее электролит, то есть чем больше  $K_d$  кислоты или основания, тем меньше степень гидролиза.

3. От концентрации соли: чем больше концентрация соли, тем меньше степень гидролиза. В случае гидролиза по катиону и аниону вместе степень гидролиза от концентрации соли не зависит.

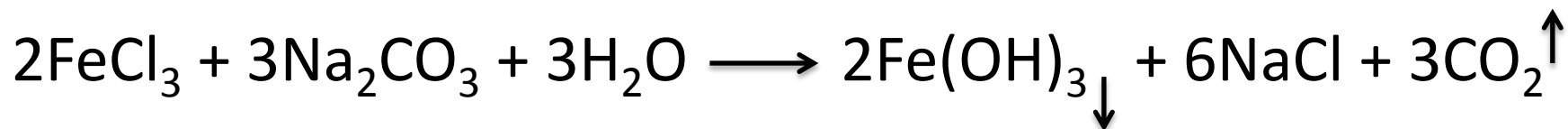
## Необратимый гидролиз

Гидролиз идёт необратимо, если хотя бы один из продуктов реакции гидролиза удаляется из раствора в виде осадка или газа. Необратимо гидролизуются соли, образованные слабым нерастворимым или летучим основанием **и** слабой летучей или нерастворимой кислотой (например,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$  и др.):

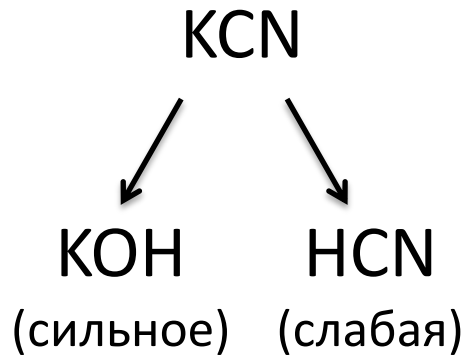


Следует помнить, что соли, подвергающиеся необратимому гидролизу, не могут быть получены в водных растворах в результате реакции обмена.

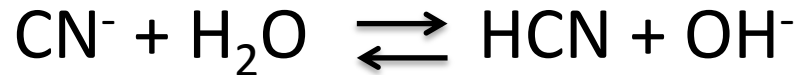
Например, при смешивании растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вместо ожидаемого  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$  получатся другие продукты:



# Расчёт pH при гидролизе



гидролиз по  $\text{An}^-$



$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Из уравнения гидролиза видно, что  $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$ . В большинстве случаев  $C_{\text{соли}} \gg C_{\text{гидр.}}$ , поэтому  $[\text{CN}^-] \approx C_{\text{соли}}$ .

Тогда получаем:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}}$$

Отсюда:  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{г}} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{в}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{дк-ты}}}} \implies \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Аналогично получаем:

- при гидролизе по  $K_t^+$

$$[H^+] = \sqrt{K_g \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{\frac{K_v \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{досн.}}}}$$

$$\text{pH} = - \lg[H^+]$$

- при гидролизе по  $K_t^+/A_n^-$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_{\text{дк-ты}}}{K_{\text{досн.}}}}$$

$$\text{pH} = - \lg[H^+]$$