ЛЕКЦИЯ 5

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции обмена в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация воды. Гидролиз солей

1. Реакции ионного обмена в растворах
2. Ионизация воды. Водородный показатель
3. Понятие гидролиза. Алгоритм составления уравнений гидролиза
4. Обратимый и необратимый гидролиз
5. Смещение равновесия гидролиза
6. Факторы, влияющие на степень гидролиза

Реакции ионного обмена в растворах

Согласно теории электролитической диссоциации все реакции в водных растворах электролитов происходят не между молекулами, а между ионами. Для отражения сущности таких реакций используют так называемые ионные уравнения. При составлении ионных уравнений следует руководствоваться следующими правилами:

- малорастворимые и мало диссоциированные вещества, а также газы записываются в молекулярной форме;

- сильные электролиты, практически полностью диссоциированные в водном растворе, записывают в виде ионов;

- сумма электрических зарядов в правой и левой частях ионного уравнения должна быть равной.

Рассмотрим эти положения на конкретных примерах.

Чтобы выяснить, каким образом, например, молекулы NaCl и K_2SO_4 могли бы взаимодействовать в водных растворах и что при этом должно образоваться, рассмотрим вначале диссоциацию этих веществ:

$$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$K_2SO_4 \leftrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$

Оба вещества легко растворимы в воде и являются сильными электролитами. Их ионы сталкиваются в различных комбинациях: Na^+ с SO_4^{2-}, Na^+ с Cl^-, K^+ с Cl^-, K^+ с SO_4^{2-}. Возможность образования в растворе каждого из четырех веществ

можно представить уравнением реакции:

$$2NaCl + K_2SO_4 \leftrightarrow 2KCl + Na_2SO_4$$

Если смешать растворы этих веществ, то никаких внешних изменений не наблюдается, т. е. получится такой раствор, где одновременно будут присутствовать все ионы:

$$2Na^+ + 2Cl^- + SO_4^{2-} + 2K^+ \leftrightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2Cl^-$$

При смешении растворов Na_2SO_4 и KCl картина аналогичная:

$$2Na^+ + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2Cl^- \leftrightarrow 2Na^+ + 2Cl^- + SO_4^{2-} + 2K^+$$

Это показывает, что если смешиваются растворы двух сильных электролитов, то при их взаимодействии могут образоваться электролиты, которые тоже хорошо диссоциируют на ионы. Поэтому устанавливается динамическое ионное равновесие. Такие реакции называются **обратимыми.**

Между электролитами возможно и другое взаимодействие, когда образуются слабо диссоциирующие соединения. Например, взаимодействие сульфата натрия (сильный электролит) с хлоридом бария (сильный электролит) приводит к образованию двух веществ - хлорида натрия (сильный электролит) и сульфата бария (недиссоциированное соединение), выпадающего в осадок:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaCl + BaSO_4\downarrow$$

Диссоциация исходных и конечных продуктов:

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$$

$BaSO_4$ - недиссоциированное соединение, практически нерастворимо в воде.

Обменные реакции могут быть записаны в виде полных и сокращенных ионных уравнений. Полное ионное уравнение этой реакции запишется так:

$$2Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^- + BaSO_4\downarrow$$

Итак, взаимодействуя между собой, ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} образуют недиссоциированное соединение $BaSO_4$:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Эта реакция является необратимой, а такое ее представление называется ***со-***

кращенным ионным уравнением.

Из рассмотренных примеров следует, что в ионообменных процессах реакции между ионами идут в сторону образования малорастворимых веществ. Уменьшение концентрации тех или иных ионов в растворе, обусловливающее смещение равновесия, происходит не только при образовании малорастворимого соединения, но и в результате образования летучих соединений:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

При составлении уравнений ионных реакций вещества, нерастворимые в воде, а также вещества, не диссоциирующие или слабо диссоциирующие, записываются в молекулярной форме, а все остальные - в ионной форме. Например:

$$AgNO_3 + KCl \rightarrow KNO_3 + AgCl\downarrow$$

$$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- \rightarrow K^+ + NO_3^- + AgCl\downarrow$$

Исходные вещества $AgNO_3$ и KCl, а также один из продуктов реакции - KNO_3 диссоциированы на ионы, так как являются сильными электролитами. В необратимое химическое взаимодействие вступили только ионы Ag^+ и Cl^-, в результате чего образовалось нерастворимое соединение AgCl. Ионы K^+ и NO_3^- остаются в растворе, следовательно, на протекание реакции они не влияют. Исключив их, получим сокращенное ионное уравнение: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$

Следовательно, ионные реакции, протекающие в сторону образования осадков (труднорастворимых веществ), газов (легколетучих веществ), слабых электролитов (плохо диссоциирующих соединений), проходят до конца:

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaCl + CaSO_4\downarrow$$

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow$$

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Реакции между ионами в водных растворах электролитов протекают практически до конца, если в реакции образуются осадок, газ или слабый электролит (например, H_2O).

Запомните, что нельзя раскладывать на ионы:

- слабые электролиты (в их числе вода)

- осадки

- газы

Частным случаем реакции обмена в растворах является гидролиз.

Ионизация воды. Водородный показатель

В чистой воде очень незначительная часть молекул H_2O диссоциирована на ионы:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Согласно уравнению равновесия можно записать выражение для константы равновесия процесса диссоциации воды, которую принято называть константой ионизации воды:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

При 22 ^{0}C константа ионизации воды равна $1{,}80 \cdot 10^{-16}$, т. е. из 555 000 000 молекул воды диссоциирует только одна, следовательно, концентрация недиссоциированных молекул H2O настолько велика, что ее можно считать практически постоянной. Поэтому приведенное уравнение обычно упрощают, и оно приобретает вид

$$K_{H2O} = [H^+][OH^-]$$

Постоянная K_{H2O} называется ионным произведением воды. Молярная концентрация воды равна 55,5 моль/л (1000 : 18,02), из уравнения диссоциации воды следует, что концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ равны, тогда

$$[H^+] = [OH^-] = 55{,}5 \cdot 1{,}80 \cdot 10^{-9} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Подставляя это значение в уравнение для K_{H2O}, получим

$$K_{H2O} = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Из равенства концентраций H^+ и OH^- чистой воды следует, что кислотные и основные свойства воды выражены в одинаковой степени, а так как каждый H^+ -ион нейтрализует только один OH^- -ион, то вода нейтральна. Если к воде добавить кислоту, то вследствие этого концентрация $[H^+]$ в растворе увеличится и поэтому она не будет равна концентрации $[OH^-]$, а будет выше:

$$[OH^-] = \frac{K_{H2O}}{}$$

$$[H^+],$$

поэтому так как $[H^+]$ увеличилась (добавили кислоту), то $[OH^-]$ уменьшилась. Если к воде добавить основание, то оно поставляет ионы OH^-, следовательно,

$$[H^+] = \frac{K_{H2O}}{[OH^-]},$$

концентрация $[H^+]$ при этом уменьшается.

Таким образом, при нарушении равенства $[H^+] = [OH^-]$ увеличение $[H^+]$ приводит к уменьшению $[OH^-]$, а увеличение $[OH^-]$ приводит к уменьшению $[H^+]$.

Увеличение концентрации $[H^+]$ (добавление кислоты) обусловливает появление кислотных свойств раствора, а увеличение концентрации $[OH^-]$ (добавление щелочи) - появление основных свойств раствора:

$[H^+] = [OH^-]$ - среда нейтральная;

$[H^+] > [OH^-]$ - среда кислая;

$[H^+] < [OH^-]$ - среда щелочная.

Из этого следует, что растворы называются нейтральными в том случае, если концентрация водородных ионов и концентрация гидроксильных ионов одинакова и равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Однако следует иметь в виду, что $K_{H2O} = 10^{-14}$, и как бы ни менялись концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$, их произведение остается постоянным, равным 10^{-14}. Поэтому, зная концентрацию одного из ионов, легко рассчитать концентрацию другого иона. Следовательно, степень кислотности или щелочности любого раствора может быть количественно выражена через концентрацию одного из ионов, чаще всего - ионов водорода.

В 1909 г. С.-П.-Л. Сорензеном было предложено применять вместо подлинных значений $[H^+]$ и $[OH^-]$ их отрицательные логарифмы, чтобы избавиться от отрицательных степеней в значениях $[H^+]$ и $[OH^-]$.

Отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе называется **водородным показателем** и обозначается ***pH***:

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

Отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксидионов в растворе называется гидроксильным показателем и обозначается ***pOH***:

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

Для чистой воды pH=lg[10^{-7}], т. е. pH=7. При увеличении [H^+] уменьшается pH; при увеличении [OH^-] увеличивается pH.

Так как $K_{H2O} = 10^{-14}$, то

в нейтральном растворе pH = 7;

в кислой среде pH < 7;

в щелочной - pH >7.

Если, например, pH=4, то pOH=14-4 = 10.

Для определения pH используют индикаторы - вещества органической природы, которые изменяют свою окраску в растворах в зависимости от реакции среды. Эти соединения, например фенолфталеин, метиловый оранжевый, представляют собой слабые кислоты или основания, которым в молекулярной форме присуща окраска, не совпадающая с окраской их ионной формы. Представим, что индикатор является слабой кислотой, тогда в водном растворе наблюдается равновесие:

$$\underset{\text{бесцв}}{Hind} \leftrightarrow H^+ + \underset{\text{окраш}}{Ind^-}$$

Если этот раствор подкислить (увеличить концентрацию ионов H^+), то равновесие сместится в сторону HInd, т. е. будет наблюдаться окраска, присущая молекулярной форме HInd. Если же к раствору добавить какое-нибудь основание, то концентрация H^+ снижается ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$), поэтому равновесие сдвигается вправо, т. е. в сторону окрашенной ионизированной формы индикатора Ind^-

Понятие гидролиза. Алгоритм составления уравнений гидролиза

Гидролиз - это процесс обменного взаимодействия вещества с водой, протекающий с образованием слабодиссоциирующих, газообразных или труднорастворимых веществ. В общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем носит название **сольволиза.** Гидролизу могут подвергаться соединения различных классов неорганических и органических соединений.

Наиболее типичными представителями неорганических соединений, подвергающихся гидролизу, являются соли.

Гидролиз солей - процесс, обратный процессу нейтрализации. Можно представить, что любая соль образована основанием и кислотой.

Гидролизу подвергаются соли, образованные слабым и сильным компонентом или двумя слабыми компонентами. Соль, образованная двумя сильными компонентами, гидролизу не подвергается. Примеры сильных и слабых компонентов (кислот и оснований):

- сильные кислоты: HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ и др.

- слабые кислоты: HCN, CH_3COOH, HNO_2, H_2S, H_2CO_3 и др.

- сильные основания: KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

- слабые основания: NH_4OH, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и др.

Так как соли - сильные электролиты и находятся в водном растворе в виде ионов, то реакцию гидролиза следует записывать как реакцию между ионами соли и молекулами воды. В результате гидролиза сильный компонент будет образовывать сильную кислоту или щелочь и определять среду после гидролиза (pH среды), слабый компонент - основной продукт гидролиза.

Составлять уравнение гидролиза следует в следующей последовательности:

- написать уравнение диссоциации соли;

- определить в соли ион-сильный компонент, который заберет H^+ или OH^- из молекулы воды HOH для образования сильной кислоты или щелочи. Оставшиеся ионы из молекулы воды будут приняты ионом-слабым компонентом соли с образованием основного продукта гидролиза;

- если ион слабого компонента двух и более зарядный, следует писать уравнение гидролиза по ступеням, учитывая, что для каждой ступени в реакции участвует только одна молекула воды.

Рассмотрим различные случаи гидролиза.

Гидролиз солей происходит в тех случаях, когда их ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации, способны образовывать с водой слабые (малодиссоциирующие) электролиты.

Уравнения гидролиза солей записывается в виде трех уравнений:

а) в сокращённой ионной форме;

б) в полной ионной форме;

в) молекулярной форме.

Обратимый гидролиз и необратимый гидролиз

Гидролиз солей может протекать:

↔ обратимо: только небольшая часть частиц исходного вещества гидролизуется.

→ необратимо: практически все частицы исходного вещества гидролизуются.

Для оценки типа гидролиза необходимо рассмотреть соль, как продукт взаимодействия основания и кислоты. Любая соль состоит из металла и кислотного остатка. Металлам соответствует основание или амфотерный гидроксид (с той же степенью окисления, что и в соли), а кислотному остатку - кислота. Например, карбонату натрия Na_2CO_3 соответствует основание - щелочь NaOH и угольная кислота H_2CO_3.

Механизм обратимого гидролиза будет зависеть от состава исходной соли. Можно выделить 4 основных типа, которые мы рассмотрим на примерах:

1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются ПО АНИОНУ.

Примеры таких солей - CH_3COONa, Na_2CO_3, Na_2S, KCN.

Реакция гидролиза:

сокращенное ионное уравнение:

$CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$

полное ионное уравнение:

$CH3COO^- + Na^+ + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + Na^+ + OH^-$

молекулярное уравнение гидролиза:

$CH_3COONa + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NaOH$

Таким образом, при гидролизе таких солей в растворе образуется небольшой избыток гидроксид-ионов OH^-. Водородный показатель такого раствора pH>7.

Гидролиз солей многоосновных кислот (H_2CO_3, H_3PO_4 и т.п.) протекает ступенчато, с образованием кислых солей:

сокращенное ионное уравнение:

$CO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HCO_3^{2-} + OH^-$

молекулярное уравнение гидролиза:

$Na_2CO_3+HOH\leftrightarrow NaHCO_3+ NaOH$

2 ступень:

сокращенное ионное уравнение:

$HCO_3^-+HOH\leftrightarrow H_2CO_3+ OH^-$

молекулярное уравнение гидролиза:

$NaHCO_3+HOH\leftrightarrow H_2CO_3+ NaOH$

Продукты гидролиза по первой ступени подавляют вторую ступень гидролиза, в результате вторая ступень гидролиза протекает незначительно.

2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются ПО КАТИОНУ. Пример такой соли: NH_4Cl, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$.

Уравнение гидролиза:

сокращенное ионное уравнение

$NH_4^+ + HOH\leftrightarrow NH_3\cdot H_2O + H^+$

молекулярное уравнение гидролиза:

$NH_4Cl + HOH \leftrightarrow NH_3\cdot H_2O + HCl$

При этом катион слабого основания притягивает гидроксид-ионы из воды, а в растворе возникает избыток ионов H^+. Водородный показатель такого раствора $pH<7$.

Соли, образованные многокислотными основаниями, гидролизуются ступенчато, образуя катионы основных солей. Например:

I ступень

сокращенное ионное уравнение:

$Fe^{3+}+ HOH\leftrightarrow FeOH_2^+ + H^+$

молекулярное уравнение гидролиза:

$FeCl_3+ HOH\leftrightarrow FeOHCl_2+ HCl$

II ступень

сокращенное ионное уравнение:

$FeOH_2^+ + HOH\leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$

молекулярное уравнение гидролиза:

$FeOHCl_2+ HOH\leftrightarrow Fe(OH)_2Cl+ HCl$

III ступень

сокращенное ионное уравнение:

$Fe(OH)^{2+} + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$

молекулярное уравнение гидролиза:

$Fe(OH)_2Cl + HOH \leftrightarrow Fe(OH)_3 + HCl$

Гидролиз по второй и, в особенности, по третьей ступени практически не протекает при комнатной температуре.

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются И ПО КАТИОНУ, И ПО АНИОНУ.

Примеры таких солей: CH_3COONH_4, $(NH_4)_2CO_3$, $HCOONH_4$,

Уравнение гидролиза:

сокращенное ионное уравнение

$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$

молекулярное уравнение гидролиза:

$CH_3COONH_4 + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$

В этом случае реакция раствора зависит от соотношения констант диссоциации образующихся кислот и оснований. В большинстве случаев реакция раствора будет примерно нейтральной, pH ≅7. Точное значение pH зависит от относительной силы основания и кислоты.

4. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, в водных растворах НЕ ИДЕТ.

Сведем вышеописанную информацию в общую таблицу:

	Сильное основание $NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$	**Слабое основание** NH_4OH, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$
Сильная кислота HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$	Гидролиз не идет **pH≈7**	Гидролиз по катиону **pH<7**
Слабая кислота H_2CO_3, H_2S,H_2SO_3, CH_3COOH, HCN, H_3PO_4	Гидролиз по аниону **pH>7**	Гидролиз и по катиону, и по аниону **pH≈7**

Необратимый гидролиз происходит, если при гидролизе выделяется газ, осадок или вода, т.е. вещества, которые при данных условиях не могут взаимодействовать между собой. Необратимый гидролиз является химической реакцией, т.к. реагирующие вещества взаимодействуют практически полностью.

Примеры необратимого гидролиза:

1. Гидролиз, в который вступают растворимые соли 2х-валентных металлов (Be^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} и др.) с сильным ионизирующим полем (слабые основания) и растворимые карбонаты/гидрокарбонаты. При этом образуются нерастворимые основные соли (гидроксокарбонаты):

$2MgCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Mg_2(OH)_2CO_3 + 4NaCl + CO_2\uparrow$

$2MeCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (MeOH)_2CO_3 + 4NaCl + CO_2$

(MeII, кроме Fe, Ca, Sr, Ba).

! ***Исключения:*** (соли Ca, Sr, Ba и Fe^{2+}) - в этом случае получим обычный обменный процесс:

$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$,

$MeCl_2 + Na_2CO_3 = MeCO_3 + 2NaCl$ (Me – Fe, Ca, Sr, Ba).

2. Взаимный гидролиз, протекающий при смешивании двух солей, гидролизованных по катиону и по аниону. Продукты гидролиза по второй ступени усиливают гидролиз по первой ступени и наоборот. Поэтому в таких процессах образуются не просто продукты обменной реакции, а продукты гидролиза (**совместный или взаимный** гидролиз). Соли металлов со степенью окисления +3 (Al^{3+}, Cr^{3+}) и соли летучих кислот (карбонаты, сульфиды, сульфиты) при смешивании в растворе (взаимном гидролизе) образуют осадок гидроксида и газ (H_2S, SO_2, CO_2):

$2AlCl_3 + 3K_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow + 6KCl$,

$2CrCl_3 + 3K_2CO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3CO_2\uparrow + 6KCl$,

$2MeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Me(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$ (MeIII),

$2MeCl_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O = 2Me(OH)_3 + 6NaCl + 3SO_2\uparrow$ (MeIII),

$2MeCl_3 + 3Na_2S + 3H_2O = 2Me(OH)_3 + 6NaCl + 3H_2S\uparrow$(MeIII).

Соли Fe^{3+} при взаимодействии с карбонатами также при смешивании в растворе (взаимном гидролизе) образуют осадок гидроксида и газ:

$2FeCl_3 + 3K_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3CO_2\uparrow + 6KCl$

! ***Исключения:*** при взаимодействии солей трехвалентного железа с сульфидами реализуется окислительно-восстановительная реакция:

$2FeCl_3 + 3K_2S(изб) = 2FeS + S\downarrow + 6KCl$ (при избытке сульфида калия)

При взаимодействии солей трехвалентного железа с сульфитами также реализуется окислительно-восстановительная реакция.

Полные уравнения таких реакций выглядят довольно сложно. Поначалу лучше составлять такие уравнения в 2 этапа: сначала составляем обменную реакцию без участия воды, затем разлагаем полученный продукт обменной реакции водой. Сложив эти две реакции и сократив одинаковые вещества, мы получаем полное уравнение необратимого гидролиза.

3. Гидролиз галогенангидридов и тиоангидридов происходит также необратимо. Галогенангидриды разлагаются водой по схеме ионного обмена (H^+OH^-) до соответствующих кислот (в случае водного гидролиза) и солей (в случае щелочного гидролиза). Степень окисления центрального элемента и остальных при этом не изменяется!

$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$,

$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$,

$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$,

$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$,

$PCl_5 + 8NaOH = Na_3PO_4 + 5NaCl + 4H_2O$,

Галогенангидрид - это соединение, которое получается, если в кислоте OH^- группу заменить на галоген. При гидролизе галогенангидридов кислот образуются

соответствующие данным элементам и степеням окисления кислоты и галогеноводородные кислоты: $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$

Тиоангидриды (сульфангидриды) - так называются, по аналогии с безводными окислами (ангидридами), сернистые соединения элементов (например, Sb_2S_3, As_2S_5, SnS_2, CS_2и т. п.).

4. Необратимый гидролиз бинарных соединений, образованных металлом и неметаллом:

- сульфиды трехвалентных металлов в воде необратимо гидролизуются до сероводорода и и гидроксида металла:

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$

при этом возможен кислотный гидролиз, в таком случае образуются соль металла и сероводород:

$Al_2S_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2S$

- гидролиз карбидов приводит к образованию гидроксида металла в водной среде, соли металла в кислой среде и соответствующего углеводорода - метана, ацетилена или пропина:

$Ca^{+2}C_2^{-1} + H_2O = Ca^{+2}(OH)_2 + C_2^{-1}H_2$

$Al_4^{+3}C_3^{-4} + 12H_2O = 4Al^{+3}(OH)_3 + 3C^{-4}H_4$

5. Некоторые соли необратимо гидролизуются с образованием оксосолей:

$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$,

$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$

Смещение равновесия гидролиза

Гидролиз - обратимый процесс, поэтому равновесие гидролиза может быть смещено в сторону его усиления или ослабления.

Для усиления гидролиза соли необходимо:

- разбавить раствор (добавить воды);

в соответствии с принципом Ле Шателье можно:

- повысить температуру (гидролиз - процесс эндотермический);

- связать один из продуктов гидролиза (ионы H+ или OH^-), например, путём добавления щёлочи, кислоты или другой гидролизующейся соли.

Для ослабления гидролиза соли необходимо:

- увеличить концентрацию соли;

в соответствии с принципом Ле Шателье:

- понизить температуру;

- добавить к раствору один из продуктов гидролиза.

Таким образом, чтобы предотвратить гидролиз, надо готовить концентрированные растворы солей и хранить их при пониженной температуре. Если соль гидролизуется по катиону, то к её раствору добавляют немного кислоты, а если по аниону, то щёлочи.

Количественные характеристики гидролиза

Количественно процесс гидролиза оценивают по величинам сте-пени гидролиза и константы гидролиза.

Степень гидролиза (h) - это отношение количества про гидролизованного вещества к общему количеству растворённого вещества.

Степень гидролиза h возрастает с увеличением количества воды и с повышением температуры.

Константа гидролиза (Кг) - константа равновесия для процесса гидролиза.Для соли слабого основания и сильной кислоты: $Кг = K_{воды}/K_{основания.}$

Для соли сильного основания и слабой кислоты: $Кг = K_{воды}/K_{кислоты}$.

Для соли слабого основания и слабой кислоты: $Кг = K_{воды}/(K_{основания}\cdot K_{кислоты})$.

Взаимосвязь степени гидролиза и константы гидролиза выражается:

$$Кг = h^2 \times C_{MB}/1-h,$$

где Кг - константа гидролиза, h - степень гидролиза, C_M - молярная концентрация вещества В.

Для случаев, когда степень гидролиза $h<<1$, и величиной $1-h$ можно пренебречь: $h \approx \sqrt{Кг}/C_{Мв}$.

Чем слабее кислота или основание, образовавшие соль, тем в большей степени соль подвержена гидролизу

Факторы, влияющие на степень гидролиза

1. Температура

Гидролиз - эндотермическая реакция! Нагревание раствора приводит к интенсификации процесса.

Пример: изменение степени гидролиза 0,01 М $CrCl_3$ в зависимости от температуры:

t ,C	0°	25°	50°
α, %	4,6	9,4	17,0

2. Концентрация соли

Чем меньше концентрация соли, тем выше степень ее гидролиза.

Пример: изменение степени гидролиза Na_2CO_3 в зависимости от температуры:

С, моль/л	0,1	0,01	0,001
α, %	4,6	11,3	34,0

По этой причине для предотвращения нежелательного гидролиза хранить соли рекомендуется в концентрированном виде.

3. Добавление к реакционной смеси кислоты или щелочи

Изменяя концентрация одного из продуктов, можно смещать равновесие реакции гидролиза в ту или иную сторону.

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия: теоретические основы: учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 199 с. - (Высшее образование).- ISBN 978-5-534-19352-7. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/585652.

2. Общая и неорганическая химия. Задачник: учебное пособие для вузов/ под редакцией С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 464 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-01498-3. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/583099.

3. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Общая химия: учебник / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 426 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19149-3. - Текст: электронный. URL:https:urait.ru/bcode/583253.

4. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов/ Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель; под редакцией Э. Т. Оганесяна. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2025. - 558 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-16033-8. - Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/560228.

5. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. Вопросы и задачи: учебник для вузов/ А. В. Суворов, А. Б. Никольский. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2025. - 308 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-07902-9. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/564488.