

# Гидролиз солей

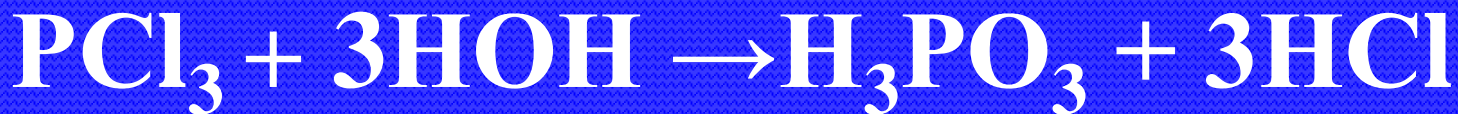
# План:

- 1. Сущность гидролиза.**
- 2. Типы гидролиза солей.**
- 3. Количественные характеристики процесса гидролиза.**
- 4. Буферные растворы.**

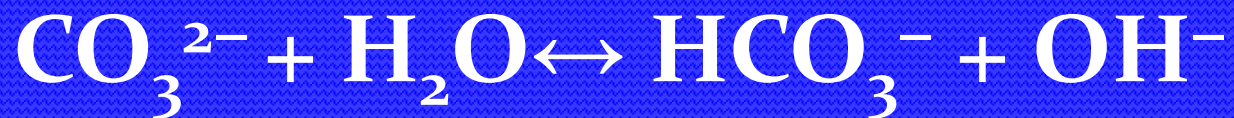
# 1. Сущность гидролиза.

## Гидролиз

(гидролитическое разложение) – это реакция взаимодействия сложных веществ с водой.



При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:



# *Гидролизом соли*

- **называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется реакция среды раствора (рН).**

*Применительно к любому растворителю,  
**сольволиз.***

**Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой в водном растворе.**

**Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз.**

**Катионы  $Ka^+$  связываются в  
растворе с гидратирующими их  
молекулами воды  
донорно-акцепторной связью.**

**Чем больше заряд катиона и чем меньше его размер, тем значительнее поляризующее действие  $Ka^+$  на  $H_2O$ .**

# **Анионы $A_n^-$ связываются с молекулами воды водородной связью.**

**Сильное воздействие анионов может привести к полному отрыву протона от молекулы  $H_2O$  – водородная связь становится ковалентной.**

**Взаимодействие анионов  $An^-$  с  
протонами тем значительнее,  
чем больше заряд аниона и  
меньше его радиус.**

Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.) и сильно поляризуемые анионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.).

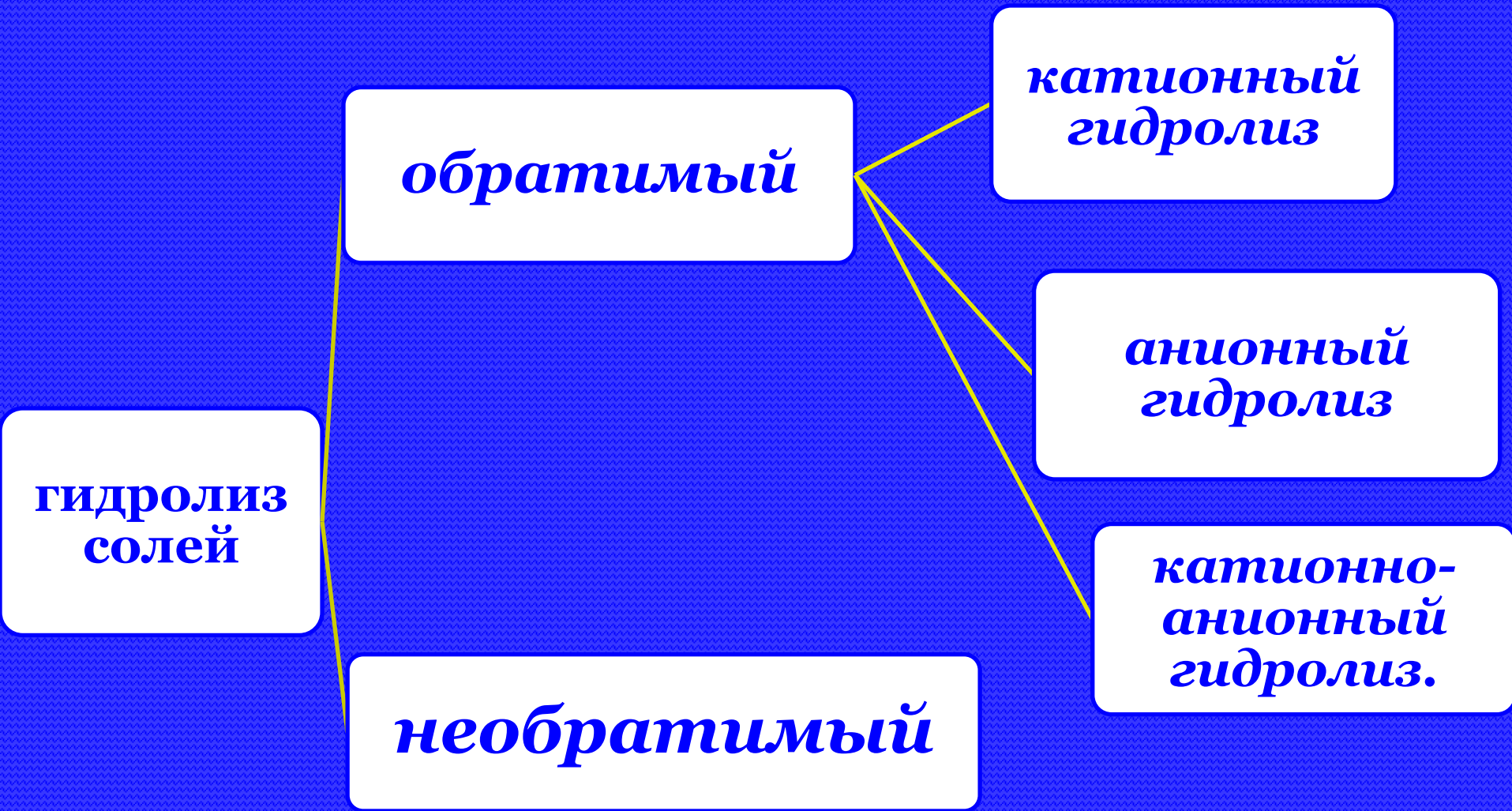
И наоборот, слабо поляризующие катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и слабо поляризуемые анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) не гидролизуются.

**Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты.**

**Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.**

**Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.**

## 2. Типы гидролиза солей.



- Уравнения гидролиза пишутся аналогично другим ионным уравнениям.
- Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишутся в молекулярной форме, а формулы сильных электролитов – в виде составляющих их ионов.
- Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням.

# *Катионный гидролиз.*

- Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например,



В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).



- $\text{Sb}^{3+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{SbOH}^{2+} + \text{H}^+$ ;
- $\text{SbOH}^{2+} + \text{HOH} \rightarrow \text{Sb(OH)}_2^+ + \text{H}^+$ ;
- $\text{Sb(OH)}_2\text{Cl} \rightarrow \text{SbOCl}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SbOCl}\downarrow + 2\text{HCl}$ .

# Анионный гидролиз.

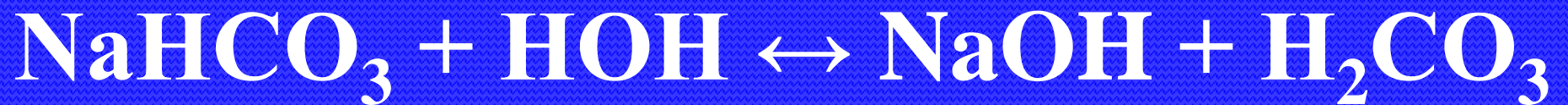
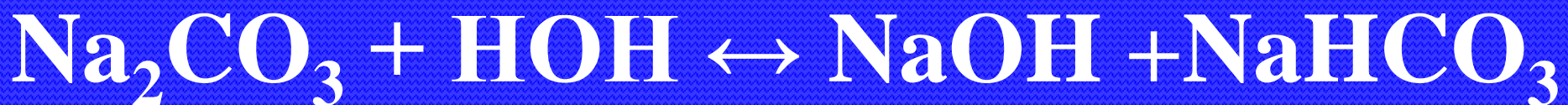
Соль образована сильным основанием и слабой кислотой,  
например,



Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты.

Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

Если соль содержит однозарядный катион (анион) и многозарядный анион (катион), то возможен ступенчатый гидролиз.



# Катионно-анионный гидролиз.

Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например,



*Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания.*

**Необратимый гидролиз** идет до конца с образованием слабого электролита в виде осадка или газа

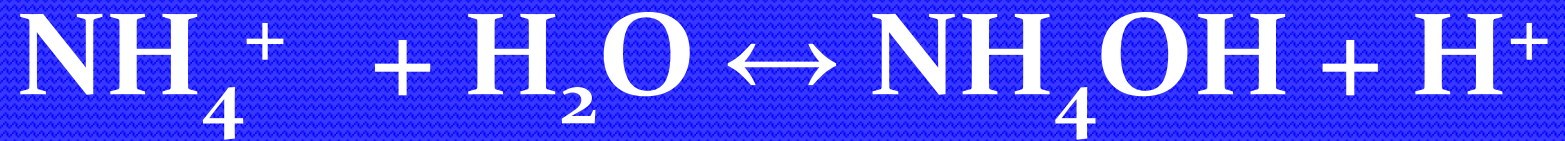




### 3. Количественные характеристики гидролиза.

- Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать *степенью гидролиза  $\alpha_2$  или  $h$*  (доля гидролизированных единиц) и *константой гидролиза  $K_2$* .
- При этом  $K_Г$  можно выразить через  $K_в$  и  $K_д$  слабой кислоты ( $K_{д.к}$ ) или основания ( $K_{д.осн}$ ).

# Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой :



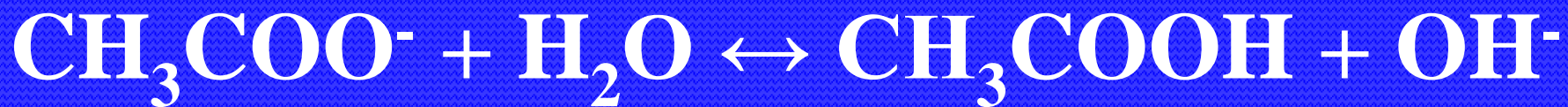
$$K_2 = \frac{K_w}{K_b}$$

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \times [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} =$$

$$= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \times K_w}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$K_{\Gamma}$  – константа равновесия,  
называемая **константой гидролиза**

# Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



$$K_2 = \frac{K_w}{K_a}$$

# Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой:



$$K_2 = \frac{K_w}{K_b \cdot K_a}$$

Способность соли к гидролизу характеризуется при помощи *степени гидролиза (h)*:

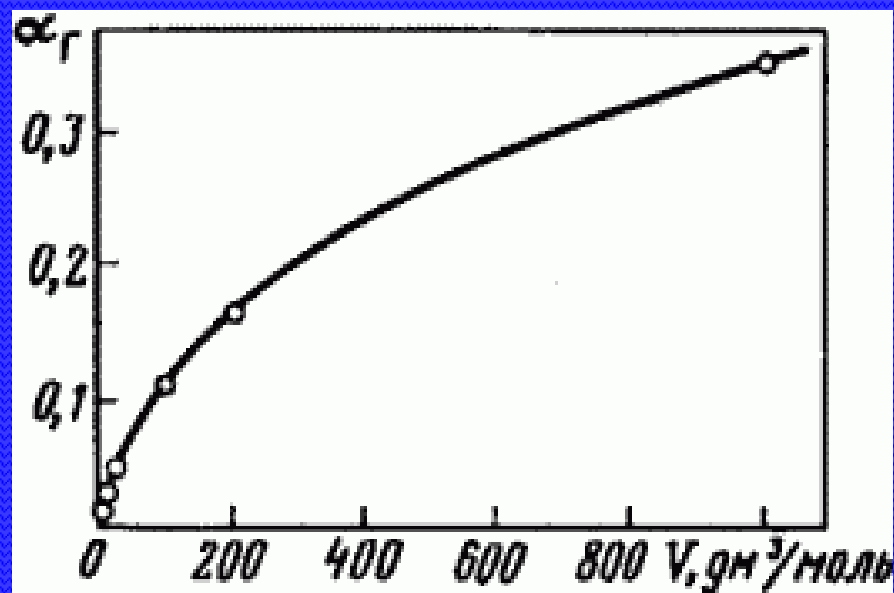
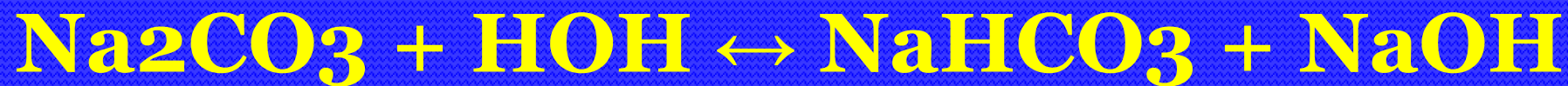
$$h = \frac{\text{Количество гидролизуемой соли}}{\text{Общее количество соли в растворе}}$$

$$h = \sqrt{K_f / C_{\text{соли}}}$$

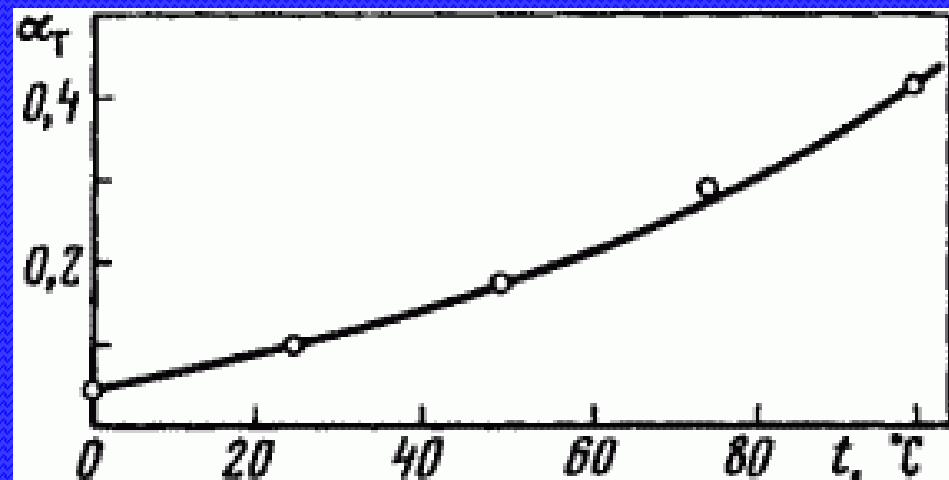
**Чем больше константа гидролиза, тем сильнее гидролизуется соль**

- **Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда).**
- **С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается (в соответствии с принципом Ле Шателье).**

# Рост степени гидролиза карбоната натрия



- Зависимость степени гидролиза от разбавления при  $20^\circ\text{C}$ .



- Зависимость степени гидролиза от температуры

## 4. Буферные растворы

**БУФЕРНЫМИ** называют растворы, поддерживающие определенную концентрацию ионов водорода (рН) при разбавлении и незначительно изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей.

- 1. Растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ );
- 2. Растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ );
- 3. Растворы, содержащие смесь солей слабых многоосновных кислот ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ );
  - 4. Растворы, содержащие смесь средней гидролизующейся соли и кислой соли этой же кислоты ( $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

# Механизм буферного действия

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , обладает способностью в определенных пределах поддерживать постоянным рН раствора.

При прибавлении щелочи произойдет реакция:



при этом происходит связывание ионов  $\text{OH}^-$ .

При добавлении кислоты протекает реакция:

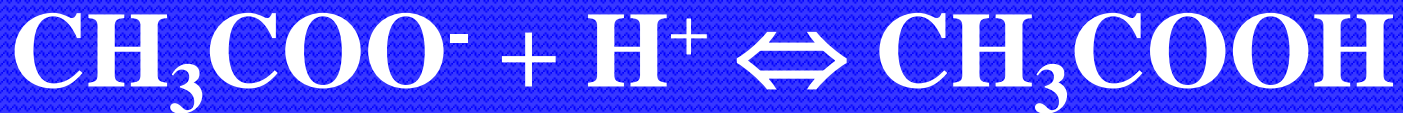


т.е. происходит связывание ионов  $\text{H}^+$ .

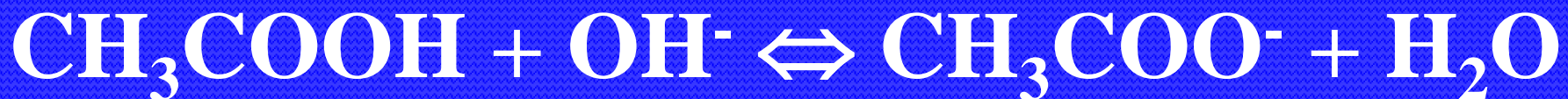
# Механизм буферного действия

Буфер: слабая кислота и ее соль  
( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ )

- При добавлении ионов  $\text{H}^+$ :



- При добавлении ионов  $\text{OH}^-$ :



# Механизм буферного действия

Буфер – слабое основание и его соль



- При добавлении ионов  $\text{H}^+$ :



- При добавлении ионов  $\text{OH}^-$ :



# Буферная емкость почв

В почвах катионы водорода, приносимые дождевой водой или образующиеся в результате жизнедеятельности, вытесняют из твердой фазы ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . В результате почва приобретает определенную буферную емкость – при добавлении щелочных веществ ионы  $\text{H}^+$ , связанные с твердой фазой почвы, переходят в почвенный раствор, компенсируя потери этим раствором ионов  $\text{H}^+$  при нейтрализации щелочами.

Из кислых глинистых минералов наибольшей буферной емкостью обладают минералы ленточного строения – вермикулит

$(\text{Mg}, \text{Ca})_{0,7} (\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6 (\text{Al}, \text{Si})_8 \text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и монтмориллонит  $\text{Na}_{0,7} (\text{Al}_{3,3} \text{Mg}_{0,7}) (\text{Si}_8 \text{O}_{20}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Расчет pH буферного раствора производят по универсальной формуле Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK + \lg \frac{C(\text{CH}_3\text{COONa})}{C(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$pH = pK - \lg \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})}$$

Расчет рН буферного раствора производят по универсальной формуле Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = 14 - pK_a + \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})}$$

$$pOH = pK + \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{основания})}$$

$$pOH = pK - \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})}$$

# Задача

Для приготовления буферного раствора взяли 100 мл 0,1М раствора фтороводородной кислоты и 50 мл 0,1М раствора фторида натрия. Вычислите рН приготовленного раствора.  $K_d(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}$ .

# Задача

рН ацетатного буфера равен 5,76.  
Каково отношение концентраций  
соли и кислоты в этом буферном  
растворе?

$$K_{\text{д}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

# Буферная ёмкость

Численное значение буферной емкости определяется количеством сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1дм<sup>3</sup> буферного раствора, чтобы изменить значение рН на единицу:

$$B = \frac{v_K}{(pH_2 - pH_1) \cdot V_{\text{БУФ}}} = \frac{C_K \cdot V_K}{(pH_2 - pH_1) \cdot V_{\text{БУФ}}}$$

# БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ КРОВИ

Кровь содержит 4 основные буферные системы.

1. Гидрокарбонатная. На ее долю приходится 50% емкости. Она работает главным образом в плазме и играет центральную роль в транспорте  $\text{CO}_2$ .

2. Белковая. На ее долю приходится 7% емкости.

3. Гемоглобиновая, на нее приходится 35% емкости. Она представлена гемоглобином и оксигемоглобином.

4. Гидрофосфатная буферная система - 5% емкости.

Гидрокарбонатная и гемоглобиновая  
буферные системы выполняют  
центральную и чрезвычайно важную роль в  
транспорте  $\text{CO}_2$  и установлении рН.

В плазме крови рН 7,4.

$\text{CO}_2$  - продукт клеточного метаболизма,  
выделяющийся в кровь. Диффундирует через  
мембрану в эритроциты, где реагирует с  
водой с образованием  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Соотношение  
устанавливается равным 7, и рН будет 7,25.

## *Ацидоз –*

**это уменьшение кислотной  
буферной емкости  
физиологической системы по  
сравнению с нормой.**

## *Алкалоз —*

**это увеличение кислотной  
буферной емкости  
физиологической системы по  
сравнению с нормой.**

# АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

$B_a < \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ  
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx \text{норма}$   
 $pH < \text{норма}$

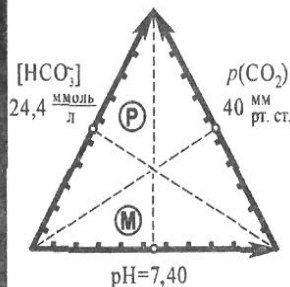
## МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (M)

$pH \leq \text{норма}$   
накопление нелетучих кислот  
 $c(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) < \text{норма}$   
 $BE < \text{норма}$

### Причины:

- кислородное голодание тканей;
- нарушение функции почек;
- диарея (понос);
- диабет

[ донор протона ] > норма



## РЕСПИРАТОРНЫЙ АЦИДОЗ (P)

$pH \leq \text{норма}$   
накопление летучей кислоты ( $\text{CO}_2$ )  
 $c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) > \text{норма}$   
 $BE > \text{норма}$

### Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

# АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$B_a > \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ  
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx \text{норма}$   
 $pH > \text{норма}$

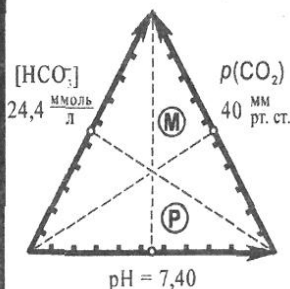
## МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (M)

$pH \geq \text{норма}$   
удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований  
 $c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) > \text{норма}$   
 $BE > \text{норма}$

### Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

[ донор протона ] < норма



## РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (P)

$pH \geq \text{норма}$   
удаление летучей кислоты ( $\text{CO}_2$ )  
 $c(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) < \text{норма}$   
 $BE < \text{норма}$

### Причины:

- разрежение воздуха;
- гипервентиляция легких;
- чрезмерное возбуждение дыхательного центра

***Спасибо за внимание!***