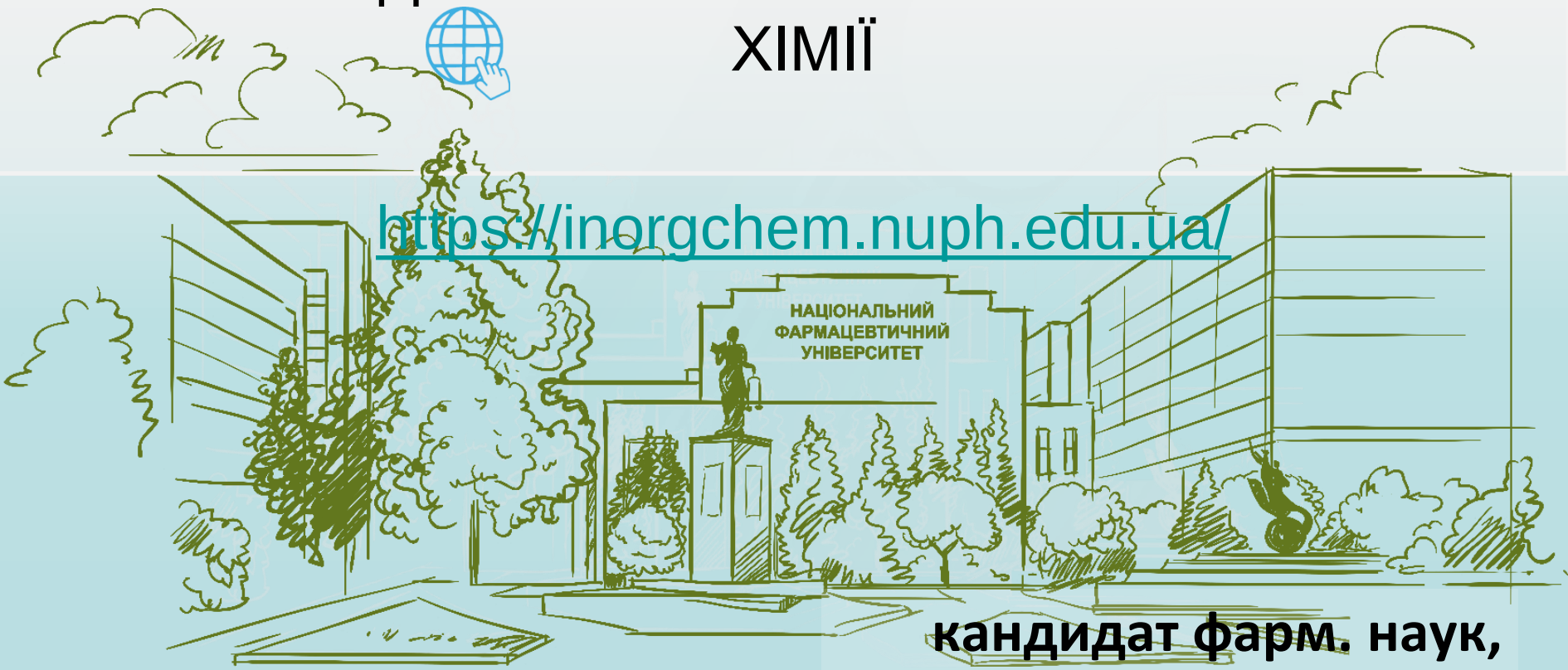
МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ’Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Гідроліз солей

КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ТА ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

https://inorgchem.nuph.edu.ua/



кандидат фарм. наук,
доцент Антоненко О.В.

1. Левитин Е. Я., Бризицкая А. Н., Клюева Р. И. Общая и неорганическая химия. – Х.: НФАУ; Золотые страницы, 2002. – 534 с.
2. Неорганічна хімія. Лабораторний практикум. Харків. Вид-во НФаУ, 2012. – 148 с.
3. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. Академия, 2001. – 743 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. 2000. – 728 с.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Интеграл-Пресс. 2005. – 240 с.

Гідроліз

– *реакція обмінної взаємодії іонів солі* ***з молекулами води****, яка призводить до утворення слабкого електроліта і*

зміні pH розчина

Природа електролітів	Межі значень α для електролітів		
	Сильні $\alpha > 30\%$	Середні $3\% < \alpha < 30\%$	Слабкі $\alpha < 3\%$
Основи	луги ($LiOH$, $NaOH$, KOH, $RbOH$, $CsOH$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$	$Ca(OH)_2\downarrow$	розчинний $NH_3 \cdot H_2O$ і інші слабкі нерозчинні основи
Кислоти	HCl, HBr, HI, $HMnO_4$, $HClO_4$, $HClO_3$, HNO_3, H_2SO_4, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$	HNO_2, H_2SO_3, H_3PO_4, $HCOOH$, $H_2C_2O_4$, HF	$HClO$, $HClO_2$, H_2S, HCN, H_2SiO_3, H_2CO_3, CH_3COOH
Солі	майже всі розчинні у воді солі	–	малорозчинні і нерозчинні солі

Типи солей: *солі, утворені*

1. ***сильними*** *основами і кислотами:* KCl, KNO_3, Na_2SO_4, KI, $Ca(NO_3)_2$ ***не гідролізують, pH = 7***

2. ***слабкою*** *основою і* ***сильною*** *кислотой* NH_4Cl, $CuSO_4$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$, $SnCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$
гідролізують по катіону, pH < 7

$$К_г = \frac{К_{H_2O}}{К_{д\ основи}}$$

для солі NH_4Cl

$К_{д\ NH_4OH} = 1{,}8\times10^{-5}$

$К_{H_2O} = 1\times10^{-14}$

$$К_г = \frac{К_{H_2O}}{К_{д\ основи}} = \frac{1\times10^{-14}}{1{,}8\times10^{-5}} = 5{,}5\times 10^{-10}$$

3. <u>сильною</u> *основою і* ***<u>слабкою</u>*** *кислотою*

CH_3COONa, KCN, Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2S, K_3PO_4

гідролизують по аніону, pH > 7

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д\ кислоти}}$$

для солі KCN

$K_{д\ HCN} = 7{,}9\times10^{-10}$

$K_{H_2O} = 1\times10^{-14}$

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д\ кислоти}} = \frac{1\times10^{-14}}{7{,}9\times10^{-10}} = 1{,}3\times 10^{-5}$$

4. <u>слабкою</u> *основою і* ***<u>слабкою</u>*** *кислотою*

CH_3COONH_4, NH_4CN, $(NH_4)_2S$, Al_2S_3, $(NH_4)_2SiO_3$

найбільш гідролізовані, pH ~ 7

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{Д\,основи} \times K_{Д\,кислоти}}$$

для солі NH_4CN

$K_{д\ NH_4OH} = 1{,}8\times10^{-5}$

$K_{д\ HCN} = 7{,}9\times10^{-10}$

$K_{H_2O} = 1\times10^{-14}$

$$K_г = \frac{1\times10^{-14}}{1{,}8\times10^{-5} \times 7{,}9\times10^{-10}} = 0{,}7$$

Ступінь і константа гідроліза

Кількісна характеристика гідроліза солей це ***ступінь гідроліза*** h і

константа гідроліза Кг

Ступінь гідроліза солі h обчислюють як відношення молярної концентрації гідролізованної солі **$c_{гідр.}$** до її загальної концентрації в розчині **c**:

$$h = \frac{c_{гідр.}}{c}$$

h = **0 до 1**

$$h = \frac{c_{гідр.}}{c} \times 100\%$$

h = **1% до 100%**

Величина h залежить від:

- *природи солі*
- *концентрації*
- *температури*

Константа гідроліза дорівнює відношенню константи води до константи дисоціації слабкого електроліта:

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д\ кислоти\ (основи)}}$$

Чим слабша кислота (або основа),
тобто чим менша константа її дисоціації,
тим більша константа гідроліза утвореної нею солі.

Значення константи гідроліза характеризує здатність солі гідролізувати:
чим більша константа гідроліза, *тим більшою мірою відбувається гідроліз* (коли температура і концентрація однакові)

Завдання 1.

Напишіть іонні і молекулярні рівняння гідроліза солей, вираз їх констант гідроліза Кг: а) амоній нітрата NH_4NO_3; б) купрум (II) сульфата $CuSO_4$.

Відповідь:

а)

дисоціація

$$NH_4NO_3 \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$

гідроліз

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$$NH_4NO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HNO_3$$

$$K_г\,(NH_4NO_3) = \frac{K_{H_2O}}{K_д\,(NH_4OH)}$$

б)

диссоціація

$$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

гідроліз

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H^+$$

$$2CuSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4$$

$$K_г\,(CuSO_4) = \frac{K_{H_2O}}{K_{д\,2}(Cu(OH)_2)}$$

Завдання 2.

Напишіть іонні і молекулярні рівняння гідролизу солей, вираз Кг:
а) калий ціаніда KCN; б) натрій карбоната Na_2CO_3.

Відповідь:

а)

дисоціація

$$KCN \longrightarrow K^+ + CN^-$$

гідроліз

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$

$$K_г\,(KCN) = \frac{K_{H_2O}}{K_д\,(HCN)}$$

б)

дисоціація

$$Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

гідроліз

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

$$K_г\,(Na_2CO_3) = \frac{K_{H_2O}}{K_д\,2\,(H_2CO_3)}$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Завдання 3.

Напишіть іонні і молекулярні рівняння гідроліза солей, вираз Кг:
а) амоній ацетата CH_3COONH_4; б) алюминій сульфіда Al_2S_3.

Відповідь: **а)**

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

$$K_г\,(CH_3COONH_4) = \frac{K_{H_2O}}{K_д(CH_3COOH)\;K_д(NH_4OH)}$$

б)

$$Al_2S_3 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3S^{2-}$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

$$K_г\,(Al_2S_3) = \frac{K_{H_2O}}{K_д(H_2S)\;K_д(Al(OH)_3)}$$

$$Al_2S_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Завдання 4.

Обчисліть константу гідроліза амоній хлорида NH_4Cl.

$K_д(NH_4OH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Відповідь:

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

$$K_г(NH_4Cl) = \frac{K_{H_2O}}{K_д(NH_4OH)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 0{,}74 \times 10^{-9}$$

Закон розведення Оствальда для випадка гідроліза:

$$К_г = \frac{C \times h^2}{1 - h}$$

При ***h <<1***

$$К_г = C \times h^2 \qquad h = \sqrt{\frac{К_г}{C}}$$

Наслідок закона розведення Оствальда:

– чим менша концентрація солі, тим більш гідролізована сіль;

– чим слабкіша кислота або основа, тим більший ступінь гідроліза.

Завдання 5.

Розрахуйте ступінь гідроліза і pH 0,001 н розчину CH_3COOK.
$K_Д$ CH_3COOH = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Відповідь:

$$CH_3COOK \longrightarrow CH_3COO^- + K^+$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

$$CH_3COOK + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + KOH$$

$$K_г\,(CH_3COOK) = \frac{K_{H_2O}}{K_д(CH_3COOH)} = \frac{1\times10^{-14}}{1{,}8\times10^{-5}} = 0{,}56\times10^{-9}$$

$C = C_H = 0{,}001 = 10^{-3}$ (моль/л)

$$h = \sqrt{\frac{K_г}{C}} = \underline{0{,}75\times10^{-3}}$$

$[OH^-] = C\times h$ $= 10^{-3}\times0{,}56\times10^{-3} = 0{,}56\times10^{-6}$ (моль/л)

$$\boxed{[H^+]\times[OH^-] = 1\times10^{-14}}$$

$$[H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{0{,}56\times10^{-6}} = 1{,}8\times10^{-8}\ (моль/л)$$

$pH = -\lg[H^+]$ $= -\lg 1{,}8\times10^{-8} = 7{,}74$

ГІДРОЛІЗ КИСЛИХ СОЛЕЙ

Завдання 6. Поясніть, чому в розчині натрій гідрокарбоната середовище лужне, а в розчині натрій гідросульфіта – кисле.

$K_{д1}$ H_2CO_3 = $4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{д2}$ H_2CO_3 = $4,7 \cdot 10^{-11}$ $K_{д1}$ H_2SO_3 = $2 \cdot 10^{-2}$, $K_{д2}$ H_2SO_3 = $6,3 \cdot 10^{-8}$

для натрій гідрокарбоната :

$$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

гідроліз:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + \underline{OH^-}$$

pH>7

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д_1}(H_2CO_3)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4,5 \times 10^{-7}} = 0,2 \times 10^{-7}$$

дисоціація:

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + \underline{H^+}$$

pH<7

$K_{д2}$ H_2CO_3 = $4,7 \cdot 10^{-11}$

$K_г > K_д$ ***гідроліз визначає кислотність*** pH>7

для натрій гідросульфіта :

$$NaHSO_3 \longrightarrow Na^+ + HSO_3^-$$

гідроліз:

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + \underline{OH^-}$$ pH>7

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д_1}(H_2SO_3)} = \frac{1\times10^{-14}}{2\times10^{-2}} = 0{,}5\times10^{-12}$$

дисоціація:

$$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + \underline{H^+}$$ pH<7

$$K_{д2}\ H_2SO_3 = 6{,}3\cdot10^{-8}$$

$K_г < K_д$ ***дисоціація визначає кислотність***

pH<7

Задвання 7. Розрахуйте константу гідроліза натрій гідрофосфата і укажіть реакцію водного розчину солі.

$K_1\ H_3PO_4 = 7{,}1\cdot10^{-3}$, $K_2\ H_3PO_4 = 6{,}3\cdot10^{-8}$, $K_3\ H_3PO_4 = 1{,}3\cdot10^{-12}$

$$Na_2HPO_4 \longrightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2-}$$

гідроліз:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + \underline{OH^-} \quad pH>7$$

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{д_2}(H_3PO_4)} = \frac{1\times10^{-14}}{6{,}3\times10^{-8}} = 0{,}16\times10^{-6}$$

дисоціація:

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + \underline{H^+} \quad pH<7$$

$$K_{д3}\ H_3PO_4 = 1{,}3\cdot10^{-12}$$

$K_г > K_д$ ***гідроліз визначає кислотність*** **pH>7**

СУМІСНИЙ ГІДРОЛІЗ

взаємодія в розчині двох солей,
одна з яких утворена слабкою основою і сильною кислотою,
а друга – сильною основою і слабкою кислотою,
Веде до утворення <u>осаду слабої основи</u> і малодисоційованої <u>кислоти</u>.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 3Na_2SO_4$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

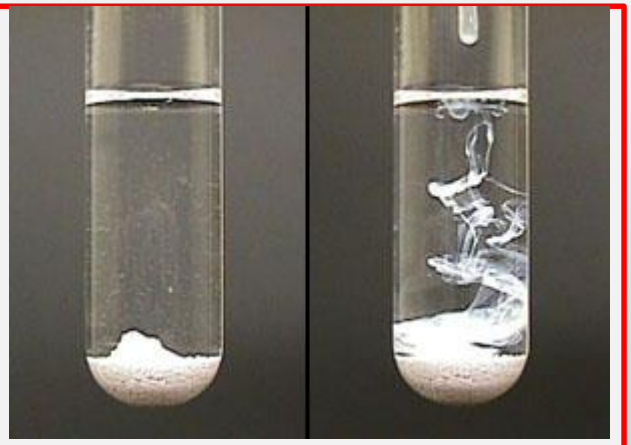
$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + \cancel{6}H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2CO_3$$

3

$3\cancel{H_2O}$ $3CO_2$

ОСОБЛИВІ ВИПАДКИ ГІДРОЛІЗУ

Гідроліз солей стибію (III), бісмуту (III), стануму (IV) відбувається за катіоном у дві стадії з утворенням осадів оксосолей



$$BiCl_3 \longrightarrow Bi^{3+} + 3Cl^-$$

I стадія

$$Bi^{3+} + HOH \rightleftarrows BiOH^{2+} + H^+$$

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOHCl_2 + HCl$$

II стадія

$$BiOH^{2+} + HOH \rightleftarrows Bi(OH)_2^+ + H^+$$

$$BiOHCl_2 + H_2O \rightleftarrows Bi(OH)_2Cl + HCl$$

$$Bi(OH)_2Cl \rightleftarrows BiOCl\downarrow + H_2O$$

бісмут (III) оксохлорид

Гідроліз натрій силікату, відбувається з утворенням диметасилікат-іона:

$$\mathbf{Na_2SiO_3 \longrightarrow 2Na^+ + SiO_3^{2-}}$$

<u>І стадія</u>

$$SiO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HSiO_3^- + OH^-$$

$$Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHSiO_3 + NaOH$$

<u>ІІ стадія</u> ***димеризація***

$$2HSiO_3^- \rightleftarrows Si_2O_5^{2-} + H_2O$$

$$2NaHSiO_3 \rightleftarrows Na_2Si_2O_5 + H_2O$$

$$2\ Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows Na_2Si_2O_5 + 2NaOH$$

натрій диметасилікат

ГІДРОЛІЗ СПОЛУК З КОВАЛЕНТНИМ ЗВ'ЯЗКОМ

$$\overset{+1}{Na_3}\overset{-3}{P} + 3\,\overset{+}{H}O\overset{-}{H} \longrightarrow 3\,NaOH + H_3P$$

ступінь окиснення не змінюється

$$Na_3N + 3H_2O = 3NaOH + NH_3\uparrow$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$$

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 4HCl$$

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

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

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

ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ ГІДРОЛІЗУ

Завдання 8. Вкажіть, які фактори посилять гідроліз натрій карбоната

$$Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

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

гідроліз – прямая реакція

Швидкість прямої рекції збільшиться,

- якщо збільшити концентрацію реагентів

додати H_2O

- якщо уменшити концентрацію продуктів

додати кислоту (подкислити) – зв'язати OH^-

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

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

Висновки:

- *Гідролізу піддаються не тільки солі і солеподібні сполуки. Гідролізують білки, жири, вуглеводи і інші сполуки.*
- *Гідроліз використовують для одержання глюкози, крахмалу, мила, гліцерину, спиртів, харчових органічних кислот*
- *Розуміння гідроліза дозволяє провізору правильно готувати і зберігати рідкі лікарські форми, а також синтезувати біологічно активні речовини, необхідні для створення нових груп фармацевтичних препаратів.*

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ