



ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

1. Ионное произведение воды

Вода – очень слабый электролит, проявляющий свойства амфолита. Его диссоциация происходит при взаимодействии полярных молекул с образованием гидроксид-анионов OH^- и катионов оксония H_3O^+ , которые для краткости обозначают H^+ :



Этот процесс обратим, поэтому для состояния химического равновесия (когда количество молекул распадающихся на ионы и вновь образующихся из них совпадает) в растворе устанавливаются определенные концентрации молекул, катионов водорода и гидроксид-анионов. Такие концентрации называют равновесными и обозначают квадратными скобками «[...]». Равновесные концентрации катионов водорода и гидроксид-анионов можно определить по данным электропроводности чистой воды. Их произведение равно:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (1)$$

Данное выражение называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды, независимо от состава раствора, остается постоянным при данной температуре.

2. Водородный и гидроксильный показатели

При протекании химических реакций с участием катионов водорода или гидроксид-ионов их концентрация может меняться в тысячи и даже миллионы раз. Пользоваться абсолютными значениями концентраций в этом случае неудобно. Поэтому, разрабатывая методы определения концентрации ионов водорода в водных растворах в 1909г. датский химик Сёренсен ввел понятие **водородного показателя рН**. Показатель называется рН, по первым буквам латинских слов *potentia hydrogeni* – сила водорода. Вообще в химии сочетанием рХ принято обозначать

величину, равную $-\lg X$. Например, силу кислот часто выражают в виде $pK_a = -\lg K_a$.

Водородный показатель: $pH = -\lg[H^+]$ (2)

Так как в водном растворе равновесные концентрации катионов водорода и гидроксид-анионов взаимосвязаны (формула 1), то по аналогии с водородным был введён гидроксильный показатель:

Гидроксильный показатель: $pOH = -\lg[OH^-]$ (3)

Прологарифмировав ионное произведение воды (1) и, подставив приведённые выше обозначения (2 и 3), получим соотношение:

$$pH + pOH = 14 \quad (4)$$

Это выражение тоже называют ионным произведением воды, только записанным для логарифмических обозначений концентраций ионов. На практике выражения 1-4 используют для перевода значений логарифмических показателей в абсолютные значения концентраций ионов и наоборот. Например:

Решим задачу:

Вычислите pH , pOH и $[OH^-]$, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л.

Используя формулу 2 находим: $pH = -\lg 10^{-5} = 5$.

В соответствии с уравнением 4: $pOH = 14 - pH = 14 - 5 = 9$.

Применяя выражение 3 вычисляем: $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-9}$ моль/л.

Ответ: $pH = 5$, $pOH = 9$, $[OH^-] = 10^{-9}$ моль/л.

Характер среды выражают через величину водородного показателя. Проанализируем, какие значения принимает pH в растворах с разным содержанием катионов водорода или гидроксид-ионов.

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации катионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы и составляют 10^{-7} моль/л, поэтому водородный показатель равен гидроксильному показателю:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$
$$pH = pOH = -\lg 10^{-7} = 7.$$

В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше

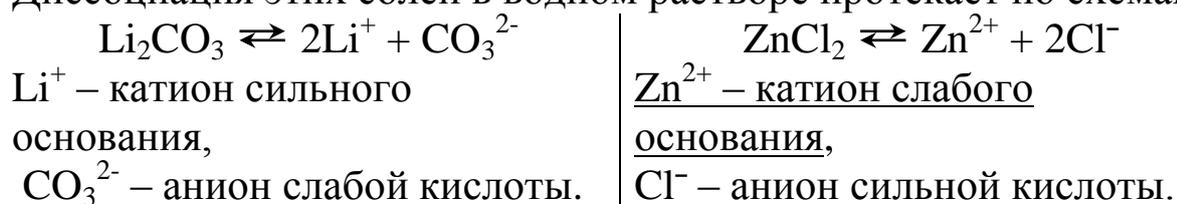
Гидролизом соли называют обменное взаимодействие её ионов с водой, приводящее к образованию слабого электролита. Образующиеся при диссоциации соли катионы и анионы можно рассматривать как продукты ионизации соответствующих кислот и оснований, которые в свою очередь обладают определённой электролитической силой. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием **не гидролизуются.**

Различают три типа гидролиза:

- гидролиз по аниону происходит в растворах солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием;
- гидролиз по катиону происходит в растворах солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием;
- гидролиз по катиону и по аниону одновременно происходит в растворах солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием.

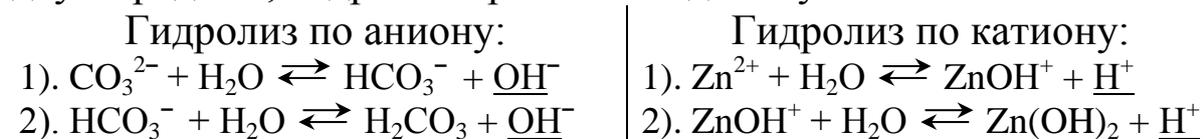
Разберём два примера: гидролиз карбоната лития и гидролиз хлорида цинка. Составляя уравнения гидролиза солей, следует придерживаться следующего алгоритма:

1. Записать уравнение диссоциации соли и определить электролитическую силу кислоты и основания, образующих соль. Диссоциация этих солей в водном растворе протекает по схемам:



2. Определить тип гидролиза и записать сокращённое ионное уравнение гидролиза.

В случае Li_2CO_3 наблюдается гидролиз по аниону, а для ZnCl_2 – гидролиз по катиону. Так как гидролизующиеся ионы – двухзарядные, гидролиз протекает в две ступени:



3. Определить характер среды водного раствора соли.

В результате гидролиза в водном растворе Li_2CO_3 происходит образование гидроксид-ионов, поэтому формируется щелочная среда, а в растворе ZnCl_2 – кислая среда, так как образуются катионы водорода.

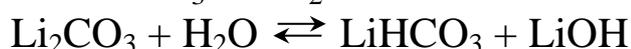
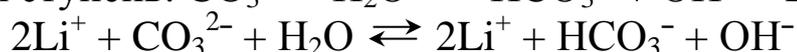
4. Для каждой из ступеней гидролиза составить полное ионное и молекулярное уравнения реакции. При составлении полного ионного уравнения необходимо добавить в левую и правую части уравнения химические формулы ионов, не вступающих в гидролиз. Молекулярную форму уравнения легко получить из полной ионной, соединяя ионы в молекулы с учётом знаков заряда.

В итоге полностью записанные уравнения гидролиза выглядят следующим образом:



Гидролиз по аниону:

1-я ступень: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ – щелочная среда

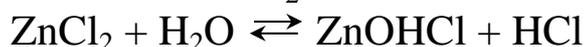
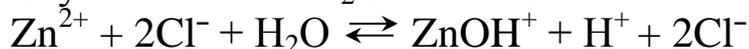


2-я ступень: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ – щелочная среда

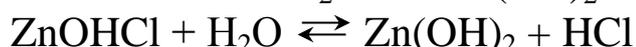
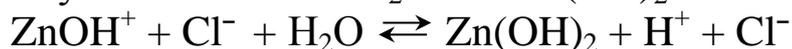


Гидролиз по катиону:

1-я ступень: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$ – кислая среда



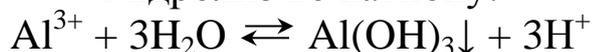
2-я ступень: $\text{ZnOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2 + \text{H}^+$ – кислая среда



Реакция гидролиза чаще всего является обратимой, однако, в том случае, если в результате взаимодействия продукты реакции уходят из раствора в виде нерастворимых или

газообразных соединений, гидролиз становится *необратимым*. Например, в водном растворе $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ в результате протекания обменных реакций между ионами соли и ионами воды присутствует осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделяется продукт распада угольной кислоты CO_2 :

Гидролиз по катиону:



Гидролиз по аниону:



Суммарное уравнение гидролиза:



Таким образом, в водном растворе карбонат алюминия в виде соли $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ не существует. Для подобных соединений, необратимо подвергающихся гидролизу, в таблице растворимости стоит прочерк “—”.

В реакцию гидролиза могут вступать не только соли, но и другие вещества. Так гидролитическое расщепление белков, жиров и углеводов в процессе пищеварения позволяет живым организмам усваивать питательные вещества. Подобные реакции являются экзотермическими и служат одним из источников энергии в живых клетках.

Гидролиз соединений, входящих в состав горных пород является одним из основных геохимических и почвообразующих процессов.