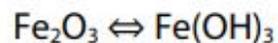
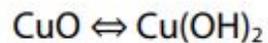
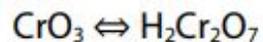
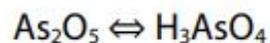
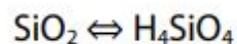
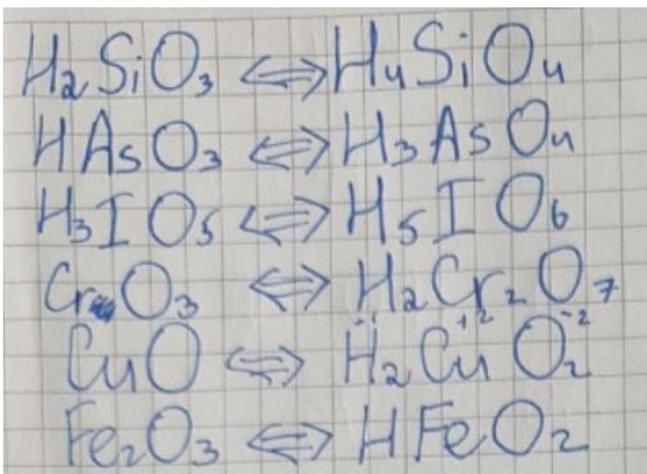


ЗАНЯТИЕ 6

Основания. Равновесия в растворах.

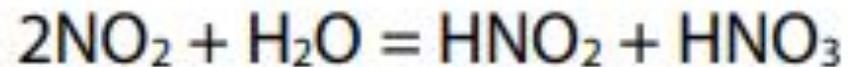
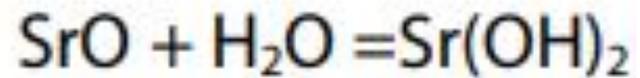
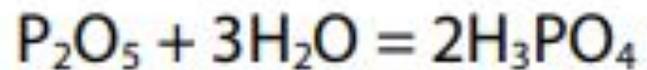
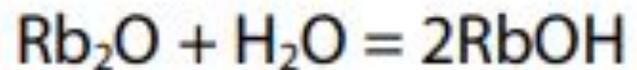
Комментарии по ДЗ

- $\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$
- $\text{Fe} + 2\text{HBr} = \text{FeBr}_2 + \text{H}_2$
- H_3PO_3 соответствует оксид P_2O_3



Комментарии по ДЗ

- MnO_2 не реагирует с водой, как и CuO , Al_2O_3



Комментарии по ДЗ

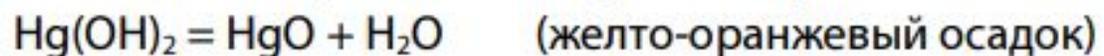
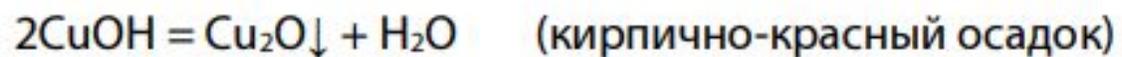
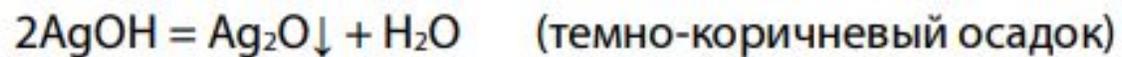
- Реакция между NO_2 и ZnO не приведет к образованию $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{ZnO} + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Repetitio est mater studiorum

Гидроксиды – сложные вещества, содержащие одну или несколько гидроксогрупп.
В зависимости от центрального элемента они делятся на три подкласса.

Основания	Амфотерные гидроксиды	Кислородсодержащие кислоты
Гидроксиды металлов со степенью окисления +1 и +2, кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, аммиак	Гидроксиды металлов со степенью окисления +3 и +4, а также $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$	Все гидроксиды неметаллов, гидроксиды металлов в степенях окисления +5, +6, +7
NaOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	HClO , H_2SO_4 , HMnO_4 , H_2CrO_4

- Бескислородным основанием является аммиак NH_3
- При растворении в воде он образует неустойчивый гидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который по свойствам во многом похож на типичные основания
- Основания делят на 2 большие группы: растворимые и нерастворимые
- Растворимые основания(щелочи) – гидроксиды подгруппы Лития и Кальция + гидрат аммиака
- Нерастворимые – все остальные
- Есть несколько неустойчивых оснований, которые самопроизвольно разлагаются даже без нагревания:



Тривиальные названия

Едкий натр – NaOH

Гашеная известь, известковая вода – Ca(OH)₂

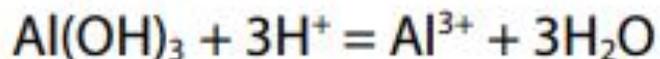
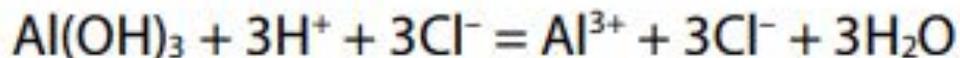
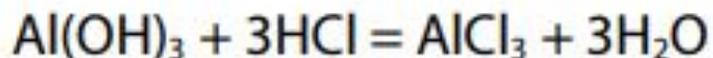
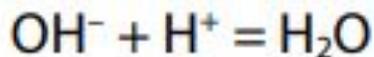
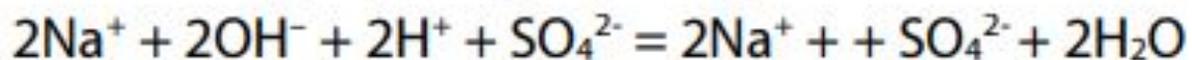
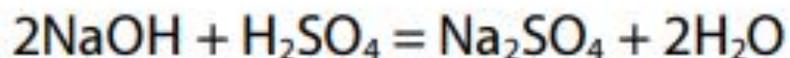
Баритовая вода – Ba(OH)₂

Аммиачная вода, нашатырный спирт – NH₃ (раствор)

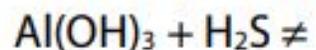
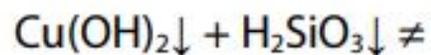
Химические свойства оснований

Взаимодействие с кислотами – реакция нейтрализации

Основание или амфотерный гидроксид + кислота = соль + вода



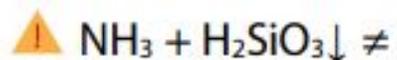
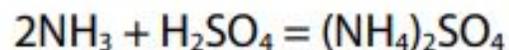
⚠ При обычных условиях реакция не идет между нерастворимыми гидроксидами и слабыми кислотами: $\text{CO}_2 \text{ (р-р)} = \text{H}_2\text{CO}_3$, $\text{SO}_2 \text{ (р-р)} = \text{H}_2\text{SO}_3$, H_2SiO_3 , H_2S .



Угольную и сернистую кислоты не принято писать в молекулярном виде:



При взаимодействии аммиака с кислотами образуются соли аммония:



С оксидами

Кислотный или амфотерный оксид + щелочь = соль + вода

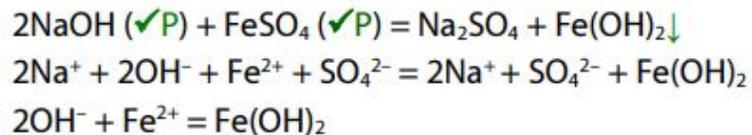
Взаимодействие с солями

Растворимое основание + растворимая соль = соль + гидроксид

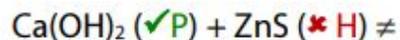
- ⚠ Реакция протекает, если образуется осадок или газ.
- ⚠ Гидрат аммиака в продуктах раскладывается на аммиак↑ и воду. Растворимость аммиака в воде достаточно высока. Без нагревания будет чувствоваться резкий запах, но без выделения пузырей газа («вскипания»). Если раствор греют, то считаем, что аммиак полностью удаляется из раствора.

Чтобы понять, осуществима реакция или нет, нужно проверить растворимость исходных веществ, растворимость продуктов и возможность образования газа.

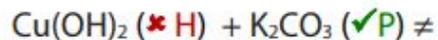
Примеры



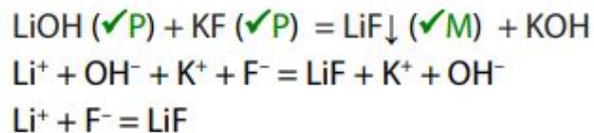
реакция идет



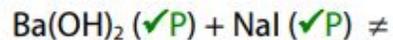
реакция не идет



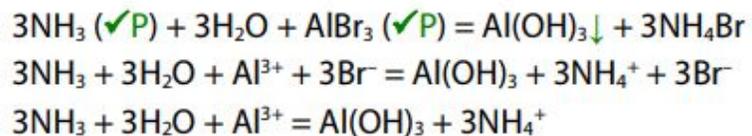
реакция не идет



реакция идет



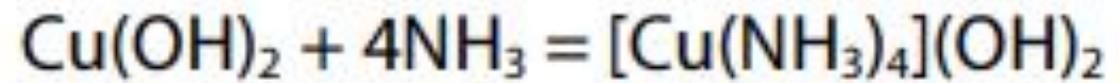
реакция не идет (нет осадка, газа...)



реакция идет

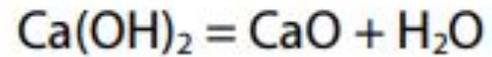
В реакциях обмена с аммиачной водой вместо $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ можно мысленно представлять NH_4OH .

- Аммиак растворяет гидроксиды некоторых металлов – Cu, Zn – за счет образования устойчивых комплексов



Разложение при нагревании

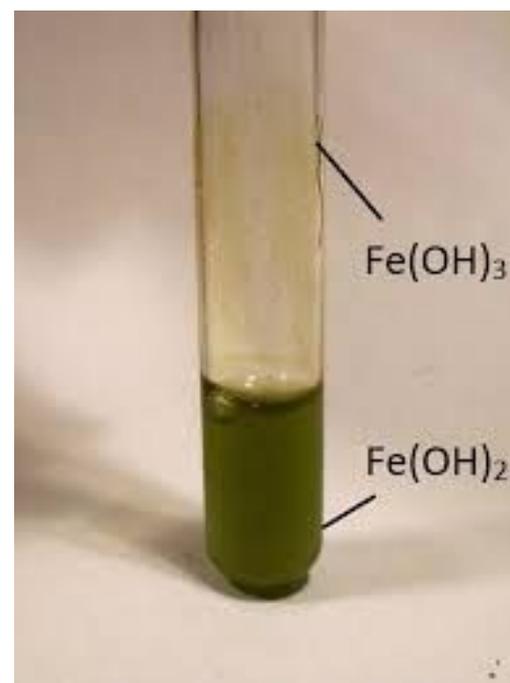
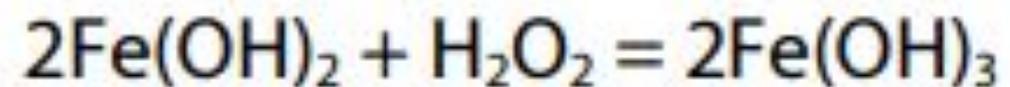
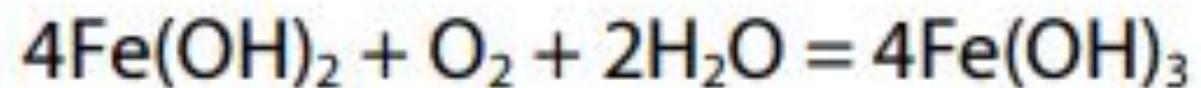
М или Н гидроксид = оксид + вода (при t)



Гидроксид лития при нагревании тоже разлагается (диагональное сходство с магнием).



Окисление гидроксида железа (II)

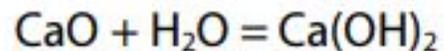
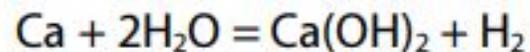
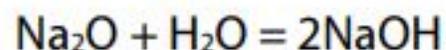
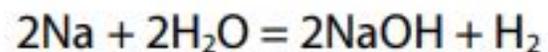


Щелочи можно получить при взаимодействии 10 активных металлов и их оксидов с водой.

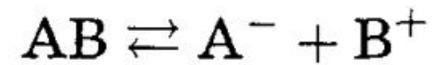
Реакция идет при комнатной температуре с выделением тепла.

Активный металл (\downarrow Li, \downarrow Ca) + вода = щелочь + водород (реакция замещения)

Оксид активного металла (\downarrow Li, \downarrow Ca) + вода = щелочь (реакция соединения)



Равновесия в растворах электролитов



- Константа диссоциации:

$$K = \frac{[A^{-}] \cdot [B^{+}]}{[AB]}$$

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации можно найти следующим образом. Рассмотрим электролит АВ и обозначим его молярную концентрацию через C . По определению степени диссоциации в реакцию диссоциации вступит αC моль/л вещества АВ, и при этом образуется по αC моль/л ионов A^- и B^+ . Равновесные концентрации веществ равны

$$[AB] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C, \quad [A^-] = [B^+] = \alpha C \text{ моль/л.}$$

Константа диссоциации равна

$$K = \frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

Закон разведения Оствальда

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, и в знаменателе ей можно пренебречь по сравнению с единицей:

$$K \approx \alpha^2 C, \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации электролитов увеличивается с разбавлением.

Ионное произведение воды

Диссоциация воды описывается уравнением



Константа диссоциации воды равна

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому ее концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ остается практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остается постоянной и величина

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

которую называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры: в водных растворах $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25°C .

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если к воде добавить кислоту, то концентрация ионов H^+ в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[OH^-]$ увеличится, а $[H^+]$ уменьшится. Таким образом, в кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Расчеты pH растворов кислот

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

- Уравнение материального баланса

$$c_A = [\text{A}] + \sum_1^n [\text{H}_i\text{A}]$$

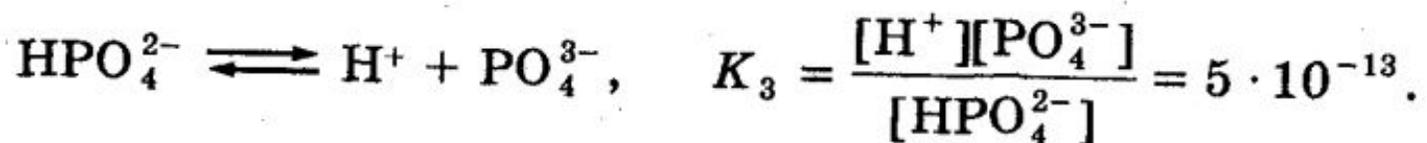
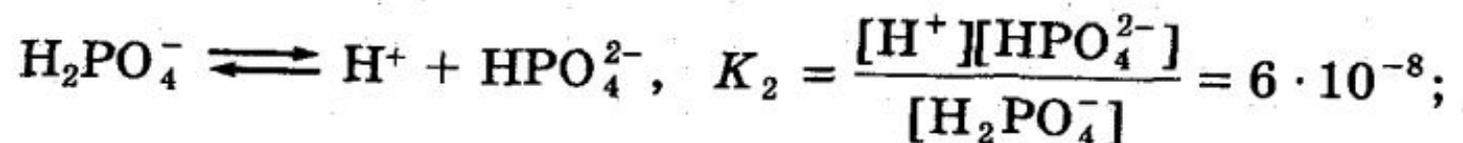
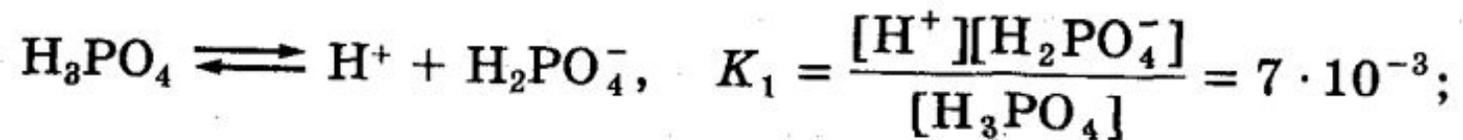
- Уравнение электронейтральности

$$\sum z_i [\text{A}_i] = 0$$

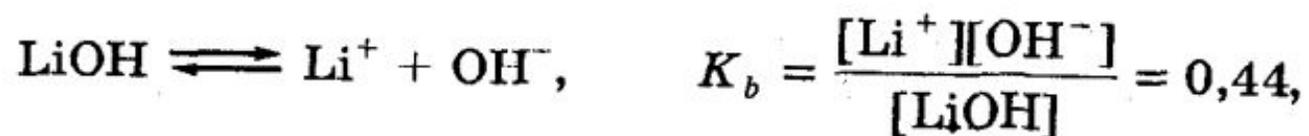
В кислых растворах $\text{pH} < 7$, в нейтральных $\text{pH} = 7$, в щелочных $\text{pH} > 7$.

... (acid) обозначает кислотный тип диссоциации.

Диссоциация многоосновных кислот происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой:



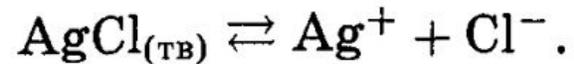
Совершенно аналогичным образом записываются константы диссоциации оснований, например:



где индекс *b* (basic) обозначает основной тип диссоциации.

Произведение растворимости

Диссоциацию малорастворимых веществ характеризуют с помощью специальной константы — *произведения растворимости*. Рассмотрим в качестве примера равновесие в насыщенном растворе AgCl:



Константа равновесия для этого процесса равна

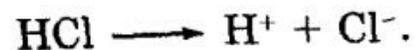
$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(\text{ТВ})}]}.$$

Концентрация твердого вещества $\text{AgCl}_{(\text{ТВ})}$ остается при диссоциации постоянной, следовательно, постоянным является и произведение $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, которое называют произведением растворимости и обозначают $\text{ПР}(\text{AgCl})$.

Пример

Задача 9-7. Рассчитайте рН следующих водных растворов:
а) 0,1 М HCl; б) 0,1 М NaOH.

Решение. а) HCl — сильная кислота, практически полностью диссоциирующая по уравнению



Из этого уравнения следует, что $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л, $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$.

б) NaOH — сильное основание, практически полностью диссоциирующее по уравнению



Из этого уравнения следует, что $[\text{OH}^-] = 0,1$ моль/л. Концентрацию ионов водорода можно найти, воспользовавшись ионным произведением воды:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,1 = 10^{-13} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-13} = 13.$$

Ответ. а) $\text{pH} = 1$; б) $\text{pH} = 13$.

Кристаллогидраты

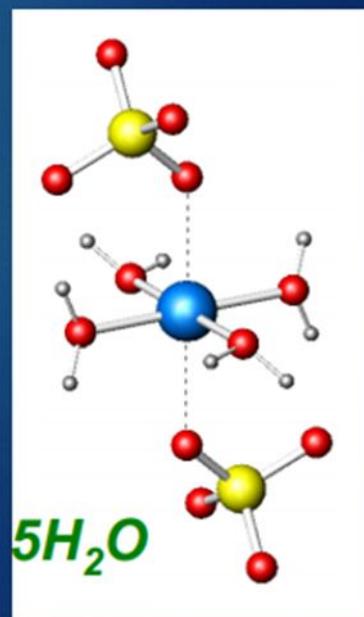
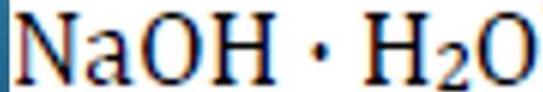
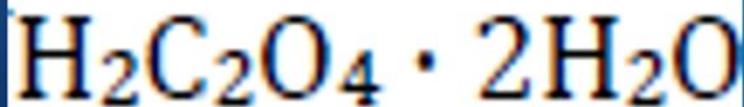
- ▶ Кристаллогидраты(КГ) – это твердые вещества, в кристаллическую решетку которых включены молекулы воды
- ▶ В формуле кристаллогидрата на первом месте пишется основное вещество, а затем после знака \cdot . Указывается число молекул воды, приходящихся на одну молекулу или формульную единицу основного вещества

$\text{CuSO}_4 \cdot \underline{5}\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II), медный купорос.

$\text{FeSO}_4 \cdot \underline{7}\text{H}_2\text{O}$ – гептагидрат сульфата железа (II), железный купорос.

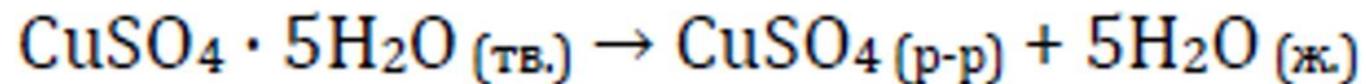
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot \underline{3}\text{H}_2\text{O}$ – тригидрат ацетата свинца, свинцовый сахар.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \underline{10}\text{H}_2\text{O}$ – декагидрат карбоната натрия, кристаллическая сода.



Растворение кристаллогидратов

В ВОДЕ



- ▶ Растворенным веществом будет не сам кристаллогидрат, а соответствующее ему безводное соединение.
- ▶ Поскольку в растворе кристаллогидрат уже не существует, записывать уравнения реакций необходимо с растворенным веществом
- ▶ Молекулы воды, которые находились в кристаллической решетке, тоже попадают в раствор и оказываются неотличимы от молекул из той порции воды, в которой растворили кристаллогидрат. За счет этого масса растворителя увеличивается

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ – это некорректно.

$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ – это верно.

Получение кристаллогидратов

- ▶ При упаривании растворов
- ▶ При охлаждении насыщенных растворов веществ

H_2O — моногидрат;
 $2\text{H}_2\text{O}$ — дигидрат;
 $3\text{H}_2\text{O}$ — тригидрат;
 $5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат;
 $6\text{H}_2\text{O}$ — гексагидрат;
 $7\text{H}_2\text{O}$ — гептагидрат;
 $10\text{H}_2\text{O}$ — декагидрат.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс;
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая (английская) соль;
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль (мирабилит);
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристаллическая сода.



Открытие празеодима (англ. Praseodymium, франц. Praseodyme, нем. Praseodym) тесно связано с открытием неодима. В 1841 г. Мозандер разделил лантановую землю на две. Одна из них получила старое название "лантана", другая, близкий по свойствам близнец лантаны, "дидимия" (от греч. - близнец). Несколько десятилетий предполагаемый элемент этой земли - дидимий - фигурировал в перечнях и таблицах элементов. В 1879 г. Лекок де Буабодран выделил из дидимии новую землю самарию, а три года спустя Ауэр фон Вельсбах разделил оставшуюся дидимию еще на две земли. При этом он получил две группы соединений; в одну из них входили соли, окрашенные в зеленый цвет и окисел бледно-зеленого цвета, в другую - соли, окрашенные в цвета от розового до фиолетово-красного, и окисел серо-синего цвета. Исходя из этого, Вельсбах сообщил об открытии им двух новых элементов. Дающий соли зеленого цвета он назвал празеодимом (празеодидимом) от греч. - светло-зеленый, как лук, и старого названия земли "дидимия". Таким образом, празеодим можно перевести как "светло-зеленый дидим". Элемент второй земли был назван неодимом.