

Лекция № 15

Кисотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

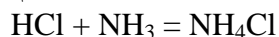
Основные понятия: оксиды, гидроксиды (основания и кислородсодержащие кислоты), кислоты и основания по Аррениусу, Бренстеду, Льюису, ионный потенциал, кислотно-основные реакции, количественная характеристика силы кислот и оснований.

Основные умения: определять вещества, относящиеся к кислотам и основаниям по Аррениусу, Бренстеду и Льюису; характеризовать кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов зависимости от природы элемента и его степени окисления; составлять уравнения кислотно-основных взаимодействий.

Учение о кислотно-основных свойствах веществ имеет более чем трехсотлетнюю историю своего развития. И все же до сих пор нет единого определения кислот и оснований, кислотно-основных взаимодействий. Это свидетельствует о том, что суть рассматриваемого явления сложна и многогранна.

Любому школьнику известна реакция нейтрализации кислоты щелочью, например:
$$\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$$

Это классический пример кислотно-основного взаимодействия. А можно ли отнести к таким взаимодействиям реакцию



В которой аммиак взаимодействует с кислотой также с образованием соли? Играет ли здесь NH_3 роль основания, как KOH в первой реакции?

Многие практически важные химические реакции протекают в водных растворах. В этом случае при определении кислотно-основных свойств чаще всего исходят из теории электролитической диссоциации, основателем которой является шведский ученый С.Аррениус.

По Аррениусу кислотно-основные свойства (КОС) определяются характером диссоциации веществ в водном растворе.

Кислотой называют электролит, который в растворе диссоциирует с образованием ионов H^+ и не образует других катионов. Например, для гидроксида ЭОН



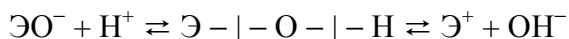
(Вертикальной чертой показано, какая из двух связей: $\text{Э}-\text{O}$ или $\text{O}-\text{H}$ разрывается при диссоциации).

Основание определяют как электролит, диссоциирующий с образованием гидроксид-ионов OH^- и не образующий других анионов



Обратите внимание, что кислоты дают при диссоциации тот же катион, а основания тот же анион, что и молекулы растворителя — воды: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Гидроксиды, которые могут диссоциировать и как кислоты, и как основания, проявляют двойственные свойства и называются амфотерными:



Кисотно-основные свойства оксидов определяют по их отношению к кислотам и основаниям. Если оксид реагирует с кислотой, то ему присущи основные свойства, если с основанием — кислотные. Если же оксид может реагировать и с кислотой, и с основанием, то такой оксид является амфотерным. Кисотно-основной характер оксидов и соответствующих им гидроксидов совпадает. Так, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — основной гидроксид, MgO — основной оксид; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — амфотерный гидроксид, а ZnO — амфотерный оксид; H_2SO_4 — кислотный гидроксид, а SO_3 — кислотный оксид и т.д.

Кисотно-основные свойства гидроксидов зависят от того, какая из двух связей в цепочке $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$ является менее прочной. Если менее прочна связь $\text{Э}-\text{O}$, то гидроксид проявляет основные свойства, если $\text{O}-\text{H}$ — кислотные. Чем менее прочны эти связи, тем

больше сила соответствующего основания или кислоты. Количественной мерой силы кислоты и основания является величина константы их электролитической диссоциации. У амфотерных гидроксидов связи Э–О и О–Н сопоставимы по прочности, поэтому такие соединения проявляют свойства как кислоты, так и основания.

Прочность связей Э–О и О–Н в гидроксиде зависит от распределения электронной плотности в цепочке Э–О–Н. На последнюю наиболее сильно влияют степень окисления (СО) элемента Э и ионный радиус r . Таким образом,

$$\text{КОС} = f(\text{СО}, r)$$

Эту функцию двух переменных можно представить как функцию одной переменной – ионного потенциала Φ , который условно определяют как отношение

$$\Phi = \frac{\text{СО}}{r}$$

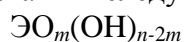
$$\text{КОС} = f(\Phi).$$

Увеличение степени окисления элемента и уменьшение его ионного радиуса, т.е. увеличение ионного потенциала Φ , вызывают смещение электронной плотности к атому элемента в цепочке Э \leftarrow О \leftarrow Н. Это приводит к ослаблению связи О–Н и усилению связи Э–О. Поэтому с увеличением Φ основные свойства гидроксида ослабевают, а кислотные – усиливаются. По Слейбу и Персонсу, при $\Phi < 3,5$ гидроксиды проявляют основные, при $\Phi > 9,5$ – кислотные, а при промежуточных значениях Φ – амфотерные свойства.

Хотя приведенные количественные критерии КОС имеют исключения, они представляют интерес, позволяя качественно предсказать кислотно-основные свойства гидроксидов многих элементов, выяснить общие закономерности изменения этих свойств в Периодической системе элементов.

Как количественно оценить силу основных или кислотных свойств оксидов? В некоторых случаях для однотипных реакций силу кислотно-основных свойств можно оценить по величине энергии Гиббса (ΔG°) реакции кислотно-основного взаимодействия: чем больше убыль G° , тем более глубоко протекает процесс, т.е. тем сильнее кислотные или основные свойства оксида, участвующего в реакции.

Силу кислородсодержащих кислот можно оценить исходя из строения кислоты, учитывая числа гидроксидных (входящих в цепочки ЭОН) и негидроксидных (ЭО) атомов кислорода в молекуле. Чтобы найти эти числа, общую формулу гидроксида, образованного элементом Э, удобно представить следующим образом



где n – степень окисления элемента Э, m – число негидроксидных (концевых) атомов кислорода. При $m = 0$ общая формула принимает вид $\text{Э}(\text{ОН})_n$. В данном случае все атомы кислорода гидроксидные. Формулу такого вида имеют основания и некоторые кислородсодержащие кислоты (HClO , H_3BO_3 , H_4SiO_4 и др.).

Л.Полинг установил, что сила кислородсодержащих кислот сильно коррелирует с количеством концевых атомов кислорода: если $m = 0$, кислота очень слабая (константа диссоциации $K_{\text{д}} \leq 10^{-7}$); при $m = 1$ – слабая ($K_{\text{д}} \approx 10^{-2}$); при $m = 2$ – сильная; при $m = 3$ – очень сильная.

Оценка кислотно-основных свойств необходима для определения возможности протекания кислотно-основных реакций. Такие реакции протекают при условии, что реагирующие вещества проявляют противоположные кислотно-основные свойства. Во всех таких реакциях получаются соли. Поэтому не случайно основные, кислотные и амфотерные оксида объединяют под одним названием – солеобразующие.