

6-7. Гидроксиды. Кислотно-основное взаимодействие

Гидроксиды – неорганические соединения, содержащие группы OH, связанные с центральным атомом.



Гидроксиды бывают кислотами, основаниями или амфотерными веществами. Это зависит от радиуса и $\sigma_{\text{ок}}$ центрального атома.

Гидроксиды с большим центральным атомом, имеющим низкую $\sigma_{\text{ок}}$ (+1, +2), проявляют основные свойства (являются основаниями). Например, гидроксид калия KOH.

Гидроксиды с маленьким центральным атомом, имеющим высокую $\sigma_{\text{ок}}$ (+4 и выше, иногда +3) проявляют кислотные свойства (являются кислотами). Все гидроксиды неметаллов являются кислотами. Например, борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ или H_3BO_3 .

Гидроксиды кислотного характера часто имеют, кроме OH-групп, атомы кислорода, связанные с центральным атомом двойной связью. Например, серная кислота $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ или H_2SO_4 . «Честный» гидроксид серы (VI) $\text{S}(\text{OH})_6$ или H_6SO_6 не может существовать, так как 6 OH-групп попросту не в состоянии разместиться вокруг небольшого атома серы.

Некоторые неметаллы имеют гидроксиды разного состава, отличающиеся друг от друга на одну или две молекулы воды. Например, фосфору (V) соответствует ортофосфорная кислота H_3PO_4 ($\text{P}(\text{OH})_5 - \text{H}_2\text{O}$) и метафосфорная кислота HPO_3 ($\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$).



У гидроксидов металлов тоже может наблюдаться сосуществование разных форм. Например, полный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и метагидроксид алюминия (бёмит) AlOOH («метаалюминиевая кислота» HAlO_2).

Кислоты

Кислоты – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов H, способных замещаться на металл, и кислотного остатка.

В кислотный остаток могут входить атомы H, неспособные замещаться на атомы металла. Например: в уксусной кислоте CH_3COOH кислотный остаток CH_3COO^- .

Все гидроксиды неметаллов – кислоты. **Но** не все кислоты – гидроксиды неметаллов! Кислота может и не являться гидроксидом. Например: соляная (хлороводородная) кислота HCl.

Среди водородных соединений неметаллов кислотами являются водородные соединения элементов главных подгрупп VII и VI групп таблицы Менделеева (за исключением воды). Остальные водородные соединения кислотных свойств практически не проявляют.

Какие бывают кислоты?

1. По наличию кислорода в составе кислотного остатка неорганические кислоты делятся на:

- бескислородные. Например, соляная кислота HCl.
- кислородсодержащие (гидроксиды с общей формулой $\text{H}_n\text{Э}_k\text{O}_m$). Например, азотная кислота HNO_3 , борная кислота H_3BO_3 .

Органические (карбоновые) кислоты имеют общую формулу R-COOH, где R – углеводородный радикал. Например, уксусная кислота CH_3COOH . Очевидно, что все органические кислоты – кислородсодержащие.

2. По основности:

- одноосновные – содержащие 1 атом H, способный замещаться на металл. Например, азотистая кислота HNO_2 .
- двухосновные – содержащие 2 атома H, способных замещаться на металл. Например, серная кислота H_2SO_4 .
- трехосновные – содержащие 3 атома H, способных замещаться на металл. Например, фосфорная кислота H_3PO_4 .

Существуют кислоты и большей основности. Например, ортокремниевая H_4SiO_4 , иодная H_5IO_6 , теллуровая H_6TeO_6 ...

3. По растворимости:

- растворимые в воде. Например, фтороводородная или плавиковая кислота HF, азотная кислота HNO₃, уксусная кислота CH₃COOH.
- нерастворимые в воде. Например, кремниевая кислота H₂SiO₃.

4. По летучести:

- летучие (газы или легкокипящие жидкости). Например, HCl (хлороводород – газ), CH₃COOH (жидкость).
- нелетучие (твердые вещества или высококипящие жидкости). Например, H₂SO₄ (жидкость), H₃BO₃ (твердое вещество).

5. По устойчивости к термическому разложению:

- устойчивые. Например, серная кислота H₂SO₄, соляная кислота HCl.
- неустойчивые. Например, угольная кислота H₂CO₃.

6. По силе:

- сильные
- слабые

Сила кислот

Сила кислоты определяется тем, в какой степени молекулы кислоты распадаются в растворе на ионы. «Действующая единица» кислоты – ион H⁺. Если в раствор поместили миллиард молекул кислоты, это не значит, что в нем образовался миллиард ионов H⁺. Это можно утверждать лишь для сильной кислоты (распадающейся на ионы нацело). Для слабой кислоты может оказаться так, что миллиард молекул кислоты даст всего тысячу ионов H⁺ (а возможно, и один!).

Сильные кислоты – кислоты в растворе распадающиеся на ионы нацело. Необходимо знать следующие сильные кислоты:

HCl соляная или хлороводородная
HBr бромоводородная
HI иодоводородная
HNO₃ азотная
H₂SO₄ серная
HClO₄ хлорная
HClO₃ хлорноватая
HBrO₃ бромноватая

Слабые кислоты – кислоты, в растворе распадающиеся на ионы лишь частично. Можно пока считать, что все кислоты, которые мы не перечислили как сильные, являются слабыми.

Как узнать, какая кислота сильнее?

Сила кислородсодержащих кислот ЭO_n(OH)_m возрастает с увеличением n (числа атомов кислорода, не связанных с атомами водорода в молекуле кислоты). Кислоту можно считать сильной при n = 2 и более.

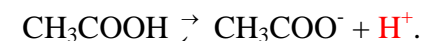
Почему? Сила кислородсодержащей кислоты определяется легкостью разрыва связи O-H. Чем она полярнее, тем легче разорвется с образованием H⁺. А полярность этой связи тем выше, чем больше в молекуле электроотрицательных атомов, «помогающих» соседнему с водородом атому O стягивать с него электронную плотность.

Сила кислородсодержащих кислот одинакового состава возрастает с увеличением электроотрицательности атома элемента, образующего кислоту.

Сила бескислородных кислот H_nЭ зависит от радиуса атома Э, потому что именно он определяет длину, а, следовательно, и прочность связи Э-H. Чем больше радиус атома Э, тем сильнее кислота (так, HCl сильнее, чем HF).

Химические свойства кислот

Главное свойство кислот – это их способность давать в водном растворе ионы водорода:



В чем проявляется их присутствие?

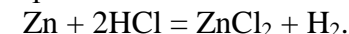
1. Действие кислот на индикаторы

Наличие ионов водорода в растворе обуславливает кислый вкус кислот и их действие на индикаторы – специальные реактивы, меняющие цвет в растворах кислот и оснований.

Индикатор	в нейтральной среде	в растворе кислоты
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный
Метилоранж	оранжевый	красный
Лакмус	фиолетовый	красный

2. Взаимодействие кислот с металлами

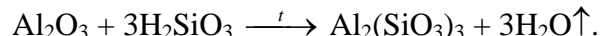
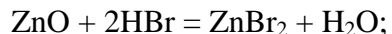
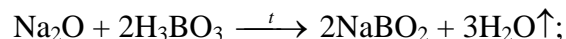
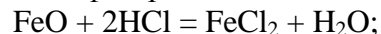
Металл, находящийся левее водорода, способен вытеснить из кислоты в растворе водород.



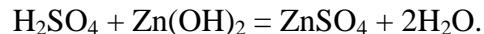
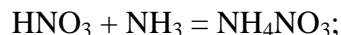
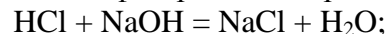
3. Кислотно-основные взаимодействия

Кислотные реагенты (кислоты, кислотные оксиды, кислые соли) взаимодействуют с основными реагентами с образованием солей (а иногда и воды). С какими же?

1. С основными и амфотерными оксидами.

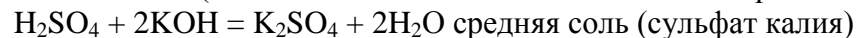


2. С основаниями и амфотерными гидроксидами:

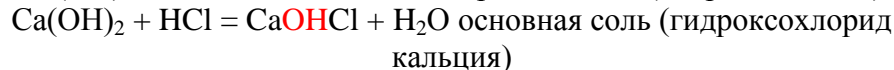
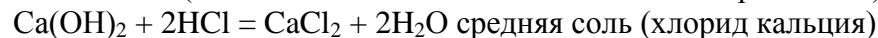


Реакции с нерастворимыми гидроксидами идут, только если в результате образуется растворимая соль.

Многоосновные кислоты способны образовывать как средние, так и кислые соли (в зависимости от отношения количеств реагентов):

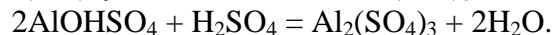


При взаимодействии кислоты (даже одноосновной) и основания с несколькими OH-группами возможно образование как средних, так и основных солей (в зависимости от отношения количеств реагентов):



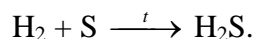
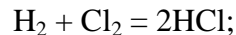
3. С основными солями.

При добавлении избытка кислоты к основной соли OH-группы, входящие в ее состав, реагируют с атомами водорода кислоты:

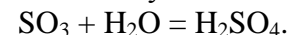


Получение кислот

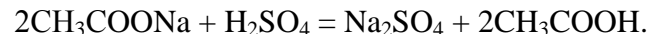
1. Бескислородные кислоты можно получить взаимодействием простых веществ с водородом:



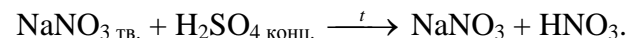
2. Кислоты, представляющие собой растворимые гидроксиды, получают растворением соответствующего кислотного оксида в воде:



3. Слабые кислоты можно получить, вытесняя их из растворов солей более сильной кислотой:



4. Летучие кислоты можно получить, вытесняя их из твердых солей при нагревании концентрированной нелетучей кислотой:

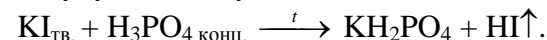


Лабораторный способ получения хлороводорода:

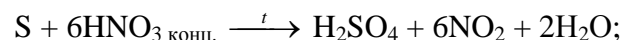


Образуется кислая соль, т.к. H_2SO_4 – концентрированная и явно в избытке. Хлороводород улетучивается, а затем собирается и растворяется в воде для получения соляной кислоты.

Для получения иодоводорода (и бромоводорода) нельзя использовать конц. H_2SO_4 , т.к. она, являясь сильным окислителем, будет окислять HI и HBr до иода и брома. Как же получать HI и HBr? Взять другую нелетучую кислоту:



5. Окисление неметаллов сильными окислителями:



Основания

Основания – сложные вещества, состоящие из ионов металлов и связанных с ними одного или нескольких гидроксид-ионов.

Это определение не охватывает, например, аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или, в другой записи, гидроксид аммония NH_4OH).

В определении оснований речь идет только о гидроксид-ионах! Гидроксиды металлов в высоких стОк содержат, кроме групп OH, атомы O, связанные с центральным атомом. Такие гидроксиды являются не основаниями, а кислотами (как H_2SO_4) или амфотерными веществами (как AlOOH). Гидроксид-ионов в кислотах нет: связь между металлом в стОк +4 и выше и кислородом – ковалентная.

Названия насыщенных растворов оснований: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ известковая вода, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ баритовая вода.

Какие бывают основания?

1. По числу групп OH

- однокислотные – основания с одной OH-группой. Например, гидроксид калия KOH, гидроксид аммония NH₄OH.
- двухкислотные – основания с двумя OH-группами. Например, гидроксид кальция Ca(OH)₂, гидроксид никеля Ni(OH)₂.
- трехкислотные – основания с тремя OH-группами. Например, гидроксид висмута Bi(OH)₃.

2. По растворимости:

- растворимые в воде. Например, NaOH, NH₄OH.
- нерастворимые в воде. Например, Cu(OH)₂, Bi(OH)₃.

Растворимость гидроксидов металлов в воде плавно увеличивается с ростом радиуса атома металла.

С увеличением заряда иона, во-первых, уменьшается его радиус, а во-вторых, возрастает сила притяжения к противоположному иону. Соответственно, уменьшается и растворимость гидроксида.

3. По летучести:

- летучие. Например, NH₄OH.
- нелетучие. Например, KOH, Cu(OH)₂.

4. По устойчивости к термическому разложению:

- устойчивые. Например, гидроксид калия KOH.
- неустойчивые (при нагревании разлагаются на оксид и воду). Например, гидроксид лития LiOH, гидроксид никеля Ni(OH)₂.
- совсем неустойчивые. Например, гидроксид серебра AgOH (разлагается в момент получения), гидроксид аммония NH₄OH (существует в виде NH₃·H₂O).

5. По силе:

- сильные
- слабые.

Сила оснований

Сила основания, подобно силе кислоты, определяется тем, в какой степени основание распадается в растворе на ионы. «Действующая единица» основания – гидроксид-ион OH⁻.

Сильные основания – основания, в растворе распадающиеся на ионы нацело. Сильные основания называют **щелочами**. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (т.е. элементов главной подгруппы I группы, а также II группы, начиная с кальция).

Слабые основания – основания, распадающиеся на ионы лишь частично. Все основания, не являющиеся щелочами, слабые.

Как узнать, какое основание сильнее?

Для гидроксидов сила основания определяется размером атома (иона) элемента, образующего гидроксид. Чем больше радиус катиона, тем меньше сила притяжения гидроксид-иона, тем легче будет отщепляться гидроксид-ион, тем сильнее соответствующее основание.

Увеличение заряда центрального иона увеличивает силу притяжения гидроксид-иона и, значит, уменьшает силу основания.

Итак, основные свойства усиливаются:

- сверху вниз по группе (с ростом радиуса центрального атома)
- справа налево по периоду (с ростом радиуса центрального атома)
- по мере увеличения StOk элемента

Химические свойства оснований

Главное свойство оснований – это их способность давать в водном растворе гидроксид-ионы:



В чем проявляется их присутствие?

1. Действие оснований на индикаторы

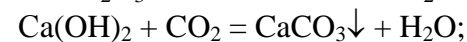
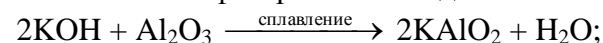
Наличие гидроксид-ионов в растворе обуславливает мылкость растворов оснований и их действие на индикаторы.

Индикатор	в нейтральной среде	в растворе основания
Фенолфталеин	бесцветный	малиновый
Метилоранж	оранжево-желтый	оранжево-желтый
Лакмус	фиолетовый	синий

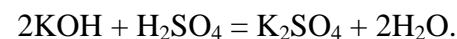
2. Кислотно-основные взаимодействия

Основные реагенты (основания, основные оксиды, основные соли) взаимодействуют с кислотами, образуя соли (а иногда и воду).

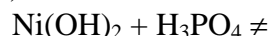
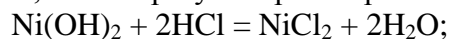
1. С кислотными и амфотерными оксидами:



2. С кислотами:



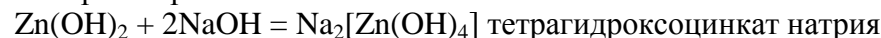
Кислоты могут реагировать и с нерастворимыми основаниями, но лишь в том случае, если образуется растворимая соль:



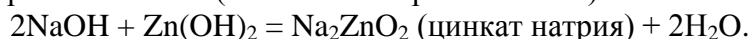
3. С амфотерными гидроксидами.

Взаимодействие в растворах происходит с образованием комплексных солей (солей со сложными анионами), а при прокаливании получают соли, не содержащие гидроксогрупп.

В растворе:

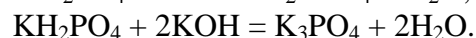
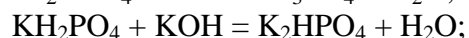
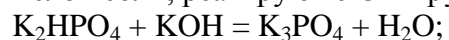


При сплавлении (совместном прокаливании):



4. С кислыми солями.

При добавлении избытка основания к кислой соли атомы Н, входящие в состав кислой соли, реагируют с ОН-группами основания:



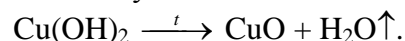
3. Взаимодействие оснований с металлами и неметаллами

Металлы, гидроксиды которых амфотерны, вытесняют водород из растворов щелочей.

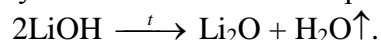
Галогены, сера, фосфор, кремний взаимодействуют со щелочами в растворе.

4. Термическое разложение оснований

- Гидроксиды, являющиеся слабыми нерастворимыми основаниями, разлагаются при умеренном нагревании на соответствующий оксид и воду:

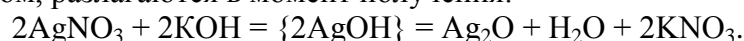


- Для разложения гидроксидов щелочноземельных металлов (элементов главной подгруппы II группы, начиная с кальция) и гидроксида лития требуется более сильное нагревание:



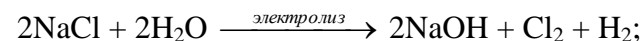
- Гидроксиды щелочных металлов, кроме гидроксида лития, не разлагаются при нагревании.

- Гидроксиды металлов, отмеченные в таблице растворимости прочерком, разлагаются в момент получения:



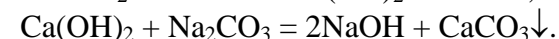
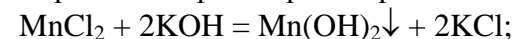
Получение оснований

1. Реакции щелочных и щелочноземельных металлов с водой.
2. Реакции основных оксидов с водой.
3. Реакции гидридов и других бинарных соединений с водой.
4. Электролиз водных растворов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:



До сих пор мы рассматривали только электролитическое разложение воды. Но галогенид-ионы окисляются электрическим током легче, чем вода. Поэтому электролиз их водных растворов приводит к образованию на аноде не O_2 , а хлора или брома (или иода).

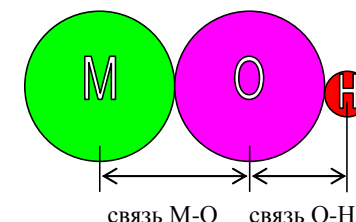
5. Обменные реакции в растворе с образованием осадка:



В 1-м случае основание выпадает в осадок, а во 2-м, наоборот, остается в растворе.

Амфотерные гидроксиды

Амфотерные гидроксиды M(OH)_n способны разрывать как связь М-О, так и связь О-Н. Чем меньше радиус центрального атома, тем больше прочность связи Э-О, и тем выгоднее становится разрыв по кислотному типу – по связи О-Н.



Амфотерные гидроксиды занимают промежуточное положение между чисто кислотными и чисто основными. Как кислотные, так и основные свойства у них выражены слабо.

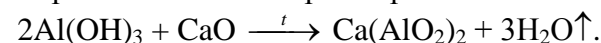
Какие гидроксиды амфотерны? Разумеется, те, которым соответствуют амфотерные оксиды.

Все амфотерные гидроксиды нерастворимы (однако не всякий нерастворимый гидроксид амфотерен!).

Химические свойства амфотерных гидроксидов

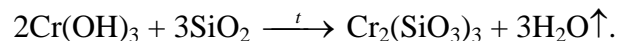
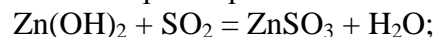
1. Взаимодействие с основными оксидами.

Реакции протекают только при нагревании:



2. Взаимодействие с кислотными оксидами.

Если кислотный оксид газообразен, возможно взаимодействие без нагревания, но медленное. Реакции с твердыми кислотными оксидами протекают только при нагревании:

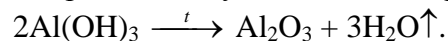


3. Взаимодействие с основаниями

4. Взаимодействие с кислотами

5. Термическое разложение

Амфотерные гидроксиды неустойчивы к нагреванию:



Определение формулы вещества по массовым долям элементов

1. Химическое соединение содержит 23,35% калия, 47,90% брома и 28,75% кислорода по массе. Найдите формулу вещества.

Запишем формулу соединения в общем виде: $\text{K}_x\text{Br}_y\text{O}_z$.

Что означают индексы x , y , z ? Они показывают, сколько атомов калия, брома и кислорода, соответственно, находится в формуле вещества. То есть это – количества вещества атомов калия, брома и кислорода.

Чему равно количество калия в 100 г нашего соединения?

$$v(\text{K}) = m(\text{K})/M(\text{K}) = 23,55 \text{ г}/39 \text{ г/моль}.$$

Аналогично – для брома и кислорода.

Запишем это:

$$x : y : z = v(\text{K}) : v(\text{Br}) : v(\text{O}) = m(\text{K})/M(\text{K}) : m(\text{Br})/M(\text{Br}) : m(\text{O})/M(\text{O}) = 23,55/39 : 47,90/80 : 28,75/16 = 0,6 : 0,6 : 1,8.$$

Мы уже могли бы записать формулу соединения как $\text{K}_{0,6}\text{Br}_{0,6}\text{O}_{1,8}$. Но индексы при атомах должны быть **небольшими целыми** числами. Чтобы перевести их в целые числа, разделим все "индексы" на наименьший из них:

$$0,6 : 0,6 : 1,8 = 0,6/0,6 : 0,6/0,6 : 1,8/0,6 = 1 : 1 : 3.$$

Таким образом, искомая формула **KBrO₃** – это бромат калия.