

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Красноярский государственный аграрный университет

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЧАСТЬ II. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Методические указания

Красноярск 2010

Рецензент

Л.П. Рубчевская – д-р хим. наук, зав. кафедрой технологии жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов КрасГАУ

Составитель Т.В. Ступко

Ступко Т.В.

Неорганическая химия. Часть II. Химия элементов: метод. указания / Т.В. Ступко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2010. – 96 с.

Представлены некоторые теоретические вопросы курса, вопросы для самоподготовки, даны варианты контрольных заданий, вопросы для подготовки к экзамену, список литературы.

Предназначено для студентов заочного отделения Института агробизнеса пищевой и перерабатывающей промышленности.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Красноярского государственного аграрного университета

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Настоящие методические указания составлены в соответствии с программой курса «Неорганическая химия». Весь материал разбит на отдельные темы, II часть посвящена изучению химии элементов и их соединений. В данное пособие включены некоторые теоретические вопросы курса, разобраны примеры решения задач, даны варианты контрольных заданий, вопросы для подготовки к экзамену, список литературы, а также справочные материалы, необходимые при решении задач.

Курс «Неорганическая химия» изучается студентами Института агробизнеса пищевой и перерабатывающей промышленности в течение двух семестров. До вызова на первую сессию студенты выполняют первую контрольную работу по I части методических указаний, а ко второй сессии – по части II методических указаний. В период сессии учебный процесс складывается из лекций, лабораторных занятий, консультаций, зачета и экзамена.

Темы II части курса «Неорганическая химия» включают обзор свойств важнейших элементов. Это требует твердых знаний общетеоретической части химии. Именно поэтому лекционный курс и лабораторные занятия по неорганической химии, предусмотренные для студентов во время прохождения лабораторно-экзаменационной сессии, включают и общетеоретические вопросы. При выполнении контрольных заданий II части курса студентам необходимо обращаться как к учебникам, так и методическому пособию «Неорганическая химия. Часть I».

Задания для контрольных работ расположены непосредственно после вопросов для самопроверки по данной теме или методических советов и имеют сквозную нумерацию. Вариант задания определяется по номеру студента в зачетной ведомости. Если номер больше 30, то по последней цифре.

Номера задач соответствующего варианта контрольной работы

Вариант	Номер задания														
	1	31	61	91	121	151	181	211	241	271	301	331	361	391	421
1	1	31	61	91	121	151	181	211	241	271	301	331	361	391	421
2	2	32	62	92	122	152	182	212	242	272	302	332	362	392	422
3	3	33	63	93	123	153	183	213	243	273	303	333	363	393	423
4	4	34	64	94	124	154	184	214	244	274	304	334	364	394	424
5	5	35	65	95	125	155	185	215	245	275	305	335	365	395	425
6	6	36	66	96	126	156	186	216	246	276	306	336	366	396	426
7	7	37	67	97	127	157	187	217	247	277	307	337	367	397	427
8	8	38	68	98	128	158	188	218	248	278	308	338	368	398	428
9	9	39	69	99	129	159	189	219	249	279	309	339	369	399	428
10	10	40	70	100	130	160	190	220	250	280	310	340	370	400	430
11	11	41	71	101	131	161	191	221	251	281	311	341	371	401	431
12	12	42	72	102	132	162	192	222	252	282	312	342	372	402	432
13	13	43	73	103	133	163	193	223	253	283	313	343	373	403	433
14	14	44	74	104	134	164	194	224	254	284	314	344	374	404	434
15	15	45	75	105	135	165	195	225	255	285	315	345	375	405	435
16	16	46	76	106	136	166	196	226	256	286	316	346	376	406	436
17	17	47	77	107	137	167	197	227	257	287	317	347	377	407	437
18	18	48	78	108	138	168	198	228	258	288	318	348	378	408	438
19	19	49	79	109	139	169	199	229	259	289	319	349	379	409	439
20	20	50	80	110	140	170	200	230	260	290	320	350	380	410	440
21	21	51	81	111	141	171	201	231	261	291	321	351	381	411	441
22	22	52	82	112	142	172	202	232	262	292	322	352	382	412	442
23	23	53	83	113	143	173	203	233	263	293	323	353	383	413	443
24	24	54	84	114	144	174	204	234	264	294	324	354	384	414	444
25	25	55	85	115	145	175	205	235	265	295	325	355	385	415	445
26	26	56	86	116	146	176	206	236	266	296	326	356	386	416	446
27	27	57	87	117	147	177	207	237	267	297	327	357	387	417	447
28	28	58	88	118	148	178	208	238	268	298	328	358	388	418	448
29	29	59	89	119	149	179	209	239	269	299	329	359	389	419	449
30	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450

ТЕМА 1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

1.1. Периодический закон

По мере накопления сведений о свойствах химических элементов возникла настоятельная необходимость их классификации. Изучая свойства химических элементов, Д.И. Менделеев пришёл к выводу, что многие свойства определяются атомной массой элементов. Поэтому в основу систематики элементов он положил атомную массу как "точное, измеримое и никакому сомнению не подлежащее" свойство. По мнению Менделеева, "масса вещества есть именно свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными весами их, с другой стороны".

Менделеев разместил все известные в то время элементы в порядке возрастания их атомных масс и обнаружил, что в полученном ряду наблюдается периодичность изменения свойств элементов.

Д.И. Менделеев сформулировал открытый им закон так:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов.

Учение о строении атомов вскрыло глубокий физический смысл периодического закона. Главной характеристикой атома является положительный заряд ядра, это более общая и точная характеристика атома, а значит, и элемента. Заряд ядра определяет число электронов в электронной оболочке атома, ее строение, а тем самым все свойства элемента и его положение в периодической системе.

Современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева такова: ***свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.***

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов. Возрастание положительных зарядов атомных ядер от 1 до 107 обуславливает периодическое повторение строения внешнего энергетического уровня. А поскольку свойства элементов в основном зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются.

1.2. Периодическая система и периодическая таблица элементов

В периодической системе по горизонтали имеется 7 периодов (обозначены римскими цифрами), из них I, II и III называются малыми, а IV, V, VI и VII – большими. В первом периоде находится 2 элемента, во втором и третьем – по 8, в четвертом и пятом – по 18, в шестом – 32, в седьмом (незавершенном) – 21 элемент. Каждый период, за исключением первого, начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом (VII период – незаконченный).

Все элементы периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются порядковыми или атомными номерами.

Элементы II и III периодов Менделеев назвал типическими. Свойства их закономерно изменяются от типичного металла до благородного газа. Закономерно изменяются в периодах и формы соединений элементов.

В системе 10 рядов (обозначены арабскими цифрами). Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период – из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего). В четных рядах больших периодов (четвертом, шестом, восьмом и десятом) находятся одни металлы, и свойства элементов в ряду слева направо изменяются слабо. В нечетных рядах больших периодов (пятого, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются как у типических элементов.

Основным признаком, по которому элементы больших периодов разделены на два ряда, является их степень окисления. Их одинаковые значения дважды повторяются в периоде с ростом атомных масс элементов. Например, в IV периоде степени окисления элементов от K до Mn изменяются от +1 до +7, затем следует триада Fe, Co, Ni (это элементы четного ряда), после чего наблюдается такое же возрастание степеней окисления у элементов от Cu до Br (это элементы нечетного ряда). То же мы видим в остальных больших периодах, исключая VII, который состоит из одного (четного) ряда. Дважды повторяются в больших периодах и формы соединений элементов.

В VI периоде вслед за лантаном располагаются 14 элементов с порядковыми номерами 58-71, называемых лантаноидами. Лантаноиды помещены отдельно внизу таблицы, а в клетке звездочкой указано на последовательность их расположения в системе La-Lu. Химические

свойства лантаноидов очень сходны. Например, все они являются реакционноспособными металлами, реагируют с водой с образованием гидроксида и водорода. Из этого следует, что у лантаноидов сильно выражена **горизонтальная аналогия**. В VII периоде 14 элементов с порядковыми номерами 90-103 составляют семейство актиноидов. Их также помещают отдельно – под лантаноидами, а в соответствующей клетке двумя звездочками указано на последовательность их расположения в системе Ac-Lr. Однако в отличие от лантаноидов горизонтальная аналогия у актиноидов выражена слабо. Они в своих соединениях проявляют больше различных степеней окисления. Например, степень окисления актиния +3, а урана +3, +4, +5 и +6. Изучение химических свойств актиноидов крайне сложно вследствие неустойчивости их ядер.

В периодической системе по вертикали расположены восемь групп (обозначены римскими цифрами). Номер группы связан со степенью окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Как правило, высшая положительная степень окисления элементов равна номеру группы. Исключением являются фтор – его степень окисления равна -1; медь, серебро, золото проявляют степень окисления +1, +2 и +3; из элементов VIII группы степень окисления +8 известна только для осмия, рутения и ксенона.

В VIII группе размещены благородные газы. Ранее считалось, что они не способны образовать химические соединения. Позднее были получены химические соединения благородных газов, например тетрафторид ксенона XeF_4 .

Каждая группа делится на две подгруппы – главную и побочную, что в периодической системе подчеркивается смещением одних вправо, а других влево. Главную подгруппу (А подгруппу) составляют типические элементы (элементы II и III периодов) и сходные с ними по химическим свойствам элементы больших периодов. Побочную подгруппу (В подгруппу) составляют только металлы – элементы больших периодов. VIII группа отличается от остальных. Кроме главной подгруппы гелия она содержит три побочные подгруппы: подгруппу железа, подгруппу кобальта и подгруппу никеля.

Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп значительно различаются. Например, в VII группе главную подгруппу составляют неметаллы F, Cl, Br, I, At, побочную – металлы Mn, Tc, Re. Таким образом, подгруппы объединяют наиболее сходные между собой элементы.

Все элементы, кроме гелия, неона и аргона, образуют кислородные соединения; существует всего 8 форм кислородных соединений. В периодической системе их часто изображают общими формулами, расположенными под каждой группой в порядке возрастания степени окисления элементов: R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 , RO_3 , R_2O_7 , RO_4 , где R – элемент данной группы. Формулы высших оксидов относятся ко всем элементам группы, кроме тех случаев, когда элементы не проявляют степени окисления, равной номеру группы.

Элементы главных подгрупп, начиная с IV группы, образуют газообразные водородные соединения. Форм таких соединений 4. Их также изображают общими формулами в последовательности RH_4 , RH_3 , RH_2 , RH . Формулы водородных соединений располагаются под элементами главных подгрупп и только к ним относятся.

Свойства элементов в подгруппах закономерно изменяются: сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. Очевидно, металлические свойства наиболее сильно выражены у франция, затем у цезия; неметаллические – у фтора, затем – у кислорода.

В настоящее время известно более 500 вариантов изображения периодической системы; это различные формы передачи периодического закона. Первым вариантом системы элементов, предложенным Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г., был так называемый вариант длинной формы. В этом варианте периоды располагались одной строкой. В декабре 1870 г. он опубликовал второй вариант периодической системы – так называемую короткую форму. В этом варианте периоды разбиваются на ряды, а группы – на подгруппы (главную и побочную).

1.3. Типы аналогии элементов

Более ста известных элементов образуют многие тысячи соединений. Зная закономерности изменений свойств, в зависимости от нахождения элемента в периодической системе, и находя похожести – аналогии с типическими элементами, можно охарактеризовать свойства любого элемента и его соединения достаточно точно.

Как уже говорилось, аналогии свойств элементов связаны с похожестью строения их электронных оболочек.

В малых периодах, с ростом положительного заряда ядер атомов, возрастает число электронов на внешнем уровне (от 1 до 2 –

в I периоде, и от 1 до 8 – во II и III периодах). Это объясняет изменение свойств элементов: в начале периода (кроме I периода) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются свойства неметаллические.

В больших периодах с ростом заряда ядер заполнение уровней электронами происходит сложнее, что объясняет и более сложное изменение свойств элементов по сравнению с элементами малых периодов. Так, в четных рядах больших периодов с ростом заряда число электронов на внешнем уровне остается постоянным и равно 2 или 1. Поэтому, пока идет заполнение электронами следующего за внешним (второго снаружи) уровня, свойства элементов в этих рядах изменяются крайне медленно. Лишь в нечетных рядах, когда с ростом заряда ядра увеличивается число электронов на внешнем уровне (от 1 до 8), свойства элементов начинают изменяться так же, как у типических.

В свете учения о строении атомов становится обоснованным разделение Д. И. Менделеевым всех элементов на семь периодов. Номер периода соответствует числу энергетических уровней атомов, заполняемых электронами. Поэтому s-элементы имеются во всех периодах, p-элементы – во II и последующих, d-элементы – в IV и последующих и f-элементы – в VI и VII периодах.

Деление групп на подгруппы основано на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У элементов главных подгрупп заполняются или s-подуровни (s-элементы), или p-подуровни (p-элементы) внешних уровней. У элементов побочных подгрупп заполняется d-подуровень второго снаружи уровня (d-элементы). У лантаноидов и актиноидов заполняются соответственно 4f- и 5f-подуровни (f-элементы). Таким образом, в каждой подгруппе объединены элементы, атомы которых имеют сходное строение внешнего электронного уровня. При этом атомы элементов главных подгрупп содержат на внешних уровнях число электронов, равное номеру группы. В побочные же подгруппы входят элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне по два или по одному электрону. Все элементы группы называются **групповыми аналогами**. А элементы подгруппы – **типовыми аналогами**.

Различия в строении обуславливают и различия в свойствах элементов разных подгрупп одной группы. Так, на внешнем уровне атомов элементов подгруппы галогенов имеется по семь электронов,

а подгруппы марганца – по два электрона. Первые – типичные неметаллы, а вторые – металлы.

Однако у элементов этих подгрупп есть и общие свойства: вступая в химические реакции, все они (за исключением фтора F) могут отдавать по 7 электронов на образование химических связей. При этом атомы подгруппы марганца отдают 2 электрона с внешнего и 5 электронов со следующего за ним уровня. Таким образом, у элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних (вторых снаружи) уровней, в чем состоит основное различие в свойствах элементов главных и побочных подгрупп. Отсюда же следует, что номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом состоит физический смысл номера группы.

Итак, строение атомов обуславливает две закономерности:

1) изменение свойств элементов по горизонтали – в периоде слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства;

2) изменение свойств элементов по вертикали – в подгруппе с ростом порядкового номера усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические.

Рассмотрим типы аналогии элементов на примере IV группы:

Шринк аналогии	{	Слоевые аналогии	$[Ar]4s^23d^2$	Ti	C	$1s^22s^22p^2$	}	Типовые аналогии
			$[Ne]3s^23p^2$		Si	$[Ne]3s^23p^2$		
			$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$		Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$		
			$[Kr]5s^24d^2$		Zr	$[Kr]5s^24d^2$		
			$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$		Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$		
			$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$		Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$		
			$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$		Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$		
							Слоевые аналогии	

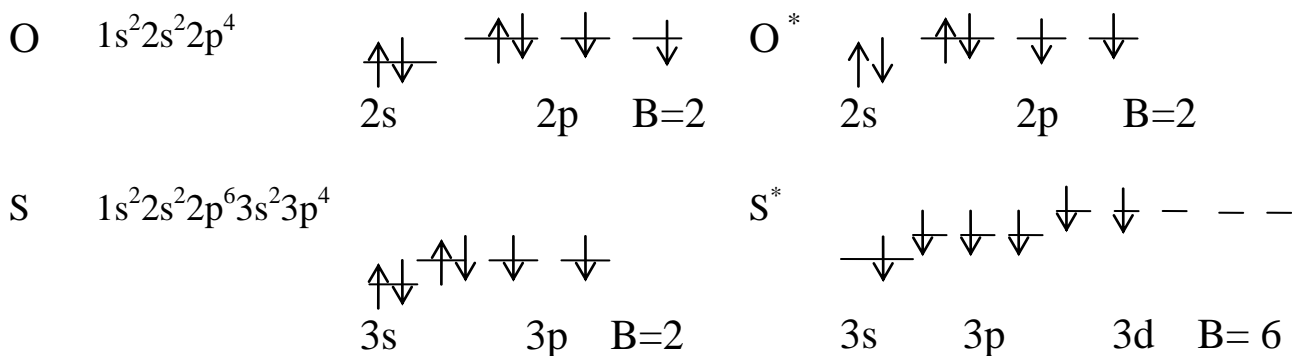
Все семь элементов – групповые аналогии и неполные электронные аналогии. Свойства соединений этих элементов близки лишь в высшей степени окисления.

Элементы подгрупп с одинаковым типом валентных электронных оболочек – типовые аналогии: C, Si, Ge, Sn, Pb – типовые аналогии и Ti, Zr, Hf – типовые аналогии. Наблюдается похожесть свойств соединений в одинаковых степенях окисления.

Ge, Sn, Pb – полные электронные аналоги, так же как и Ti, Zr, Hf. Это две группы слоевых аналогов. Свойства этих элементов близки во всех степенях окисления.

Zr, Hf – шринк аналоги (контракционные) из-за близости их радиусов, вследствие f-сжатия. Свойства их соединений очень похожи.

C и Si не являются полными электронными аналогами, так как у Si существует свободный 3d-электронный уровень, а у C 2d-уровня не бывает. Более четко такое различие видно на свойствах элементов V, VI, VII групп. Элементы кислород и сера ($O\ 1s^2 2s^2 2p^4$ и $S\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) не являются полными электронными аналогами, что сказывается на возможных валентностях этих элементов:



Контрольные задания

1. Выберите атомы, являющиеся полными электронными аналогами. Ответ обоснуйте. а) Zn, Cd, Hg; б) N, P, As; в) Si, Ge, Sn.
2. Выберите атомы, являющиеся полными электронными аналогами. Ответ обоснуйте. а) He, Ne, Ar; б) N, O, F; в) Cu, Ag, Au.
3. Выберите атомы, являющиеся полными электронными аналогами. Ответ обоснуйте. а) H, F, Cl; б) C, Si, Ge; в) Cr, Mo, W.
4. Выберите атомы, являющиеся полными электронными аналогами. Ответ обоснуйте. а) Zn, Cd, Hg; б) N, P, As; в) Si, Ge, Sn.
5. Выберите ряд, в котором радиус атомов увеличивается. Ответ обоснуйте. Как сказывается увеличение радиуса атома на кислотно-основные свойства гидроксидов этих элементов?
 - а) W, Mo, Cr б) Nb, Zr, Y в) Mg, Ca, Sr.
6. Выберите ряд, в котором радиус атомов увеличивается. Ответ обоснуйте. Как сказывается увеличение радиуса атома на кислотно-основные свойства гидроксидов этих элементов?
 - а) Bi, Pb, Tl б) V, Ti, Sc в) C, N, O.

7. Выберите ряд, в котором радиус атомов увеличивается. Ответ обоснуйте. Как сказывается увеличение радиуса атома на кислотно-основные свойства гидроксидов этих элементов?

а) Nd, Pm, Sm б) Ni, Co, Fe в) P, As, Sb.

8. В каком ряду ионный характер гидридов уменьшается? Ответ обоснуйте: а) S, P, Si; б) Li, Be, B; в) Ti, V, Cr.

9. Сущность явления d- и f-сжатия (контракции). Выберите ряд элементов, свойства которых близки из-за d-контракции: а) S, Se; б) Ti, Zr, в) F, Cl.

10. Какие элементы являются горизонтальными аналогами: а) Na, Mg, Al; б) Ru, Rh, Pd; в) Tl, Pb, Bi? Укажите причины горизонтальной аналогии.

11. Какие элементы являются горизонтальными аналогами: а) Ag, Cd, In; б) Os, Ir, Pt; в) C, Si, Ge? Укажите причины горизонтальной аналогии.

12. Какие элементы являются слоевыми аналогами: а) Cl, Br, I; б) Nb, Mo, Te в) As, Sb, Bi? Укажите причины слоевой аналогии.

13. Какие элементы являются слоевыми аналогами: а) Se, Te, Po; б) Li, Na, K в) U, Np, Pu? Укажите причины слоевой аналогии.

14. Какие элементы являются слоевыми аналогами: а) O, S, Se; б) Ga, In, Tl в) Fe, Co, Ni? Укажите причины слоевой аналогии.

15. Сущность явления d- и f-сжатия (контракции). Выберите ряд элементов, свойства которых близки из-за f-контракции: а) Se, Te; б) Zr, Hf; в) Sr, Ba?

16. Сущность явления d- и f-сжатия (контракции). Выберите ряд элементов, свойства которых близки из-за d-контракции: а) S, P; б) Na, K; в) Ag, Au?

17. Сущность явления d- и f-сжатия (контракции). Выберите ряд элементов, свойства которых близки из-за f-контракции: а) Co, Ni; б) Zn, Cd; в) Zr, Hf.

18. Что является причиной внутренней периодичности свойств элементов? Приведите примеры.

19. Понятие энергии ионизации. В каком ряду энергия ионизации увеличивается, как это скажется на характере оксидов данных элементов? а) B, Al, Ga; б) Ge, Si, C; в) P, S, O.

20. Понятие энергии ионизации. В каком ряду энергия ионизации увеличивается, как это скажется на характере оксидов данных элементов? а) Be, Mg, Ca; б) Ga, Al, B; в) N, O, F.

21. Какие элементы являются тип-аналогами: а) Ca, Zn, Sr; б) Ge, As, Se; в) Cr, Mo, W? Укажите причины тип-аналогии.

22. Какие элементы являются тип-аналогами: а) Fe, Co, Ni; б) Cr, Se, Mo; в) Zn, Cd, Hg? Укажите причины тип-аналогии.

23. Какие элементы являются диагональными аналогами: а) K, Zn; б) Be, Al; в) Nb, Sb? Укажите причины диагональной аналогии.

24. Какие элементы являются шринк-аналогами: а) Nb, Ta; б) Mn, Tc; в) Ir, Pt? Укажите причины шринк-аналогии.

25. Какие элементы являются шринк-аналогами: а) Zr, Nb, б) Mo, W; в) Na, K? Укажите причины шринк-аналогии.

26. Сила кислот будет возрастать в ряду: а) HClO, HBrO, HIO; б) HBr, HCl, HF; в) HI, HBr, HCl? Укажите причины.

27. Сила кислот будет возрастать в ряду: а) H₂S, H₂Se, H₂Te; б) HBr, HCl, HF; в) HCl, H₂S, H₃P? Укажите причины.

28. Ионный характер гидридов увеличивается в ряду: а) Se, S, O; б) Mg, Ca, Sr; в) Cs, Rb, K? Укажите причины.

29. Ионный характер гидридов уменьшается в ряду: а) Na, K, Rb; б) C, B, Be; в) Y, Zr, Nb? Укажите причины.

30. Понятие электроотрицательности элементов. В каком ряду электроотрицательность увеличивается: а) Cl, S, P; б) Ge, Sn, Pb; в) As, Se, Br?

ТЕМА 2. ВОДОРОД

С позиций строения атома ($1s^1$) объяснимо положение водорода в периодической системе. Атом водорода имеет один электрон, который может быть отдан атомам других элементов, поэтому он должен стоять в главной подгруппе I группы. С другой стороны, поскольку атом водорода обладает способностью, подобно атомам галогенов, присоединять один электрон ($H + e^- = H^-$), то есть проявляет неметаллические свойства, он должен находиться в главной подгруппе VII группы. Такая двойственность в химическом поведении водорода является причиной того, что его помещают в двух подгруппах. При этом в одной из подгрупп символ элемента заключают в скобки.

Вопросы для самоподготовки

1. Строение атома водорода, изотопы водорода.
2. Какие значения степени окисления, координационного числа, валентности, эффективного заряда, кратности связей может проявлять водород в соединениях? Привести примеры.
3. Почему водород может быть отнесен и к 1-й и к 7-й группам?
4. Способы получения водорода. Как выделить водород из смеси газов?
5. В чем причина низких температур плавления и кипения H_2 и очень малой его растворимости и в воде, и в органических растворителях?
6. Почему водород наилучшим образом отвечает требованиям, предъявляемым к современному топливу? Как на практике приготовить гремучую смесь?
7. Как получить в качестве реагента атомарный водород?
8. Химические свойства водорода.
9. Техника безопасности при работе с водородом.

Контрольные задания

При решении задач опирайтесь на тему «Стехиометрические законы. Газовые законы» [5].

31. Какая масса гидрида магния должна прореагировать с водой, чтобы выделившимся газом восстановить 10 г оксида меди (II)?

32. При взаимодействии гидрида кальция массой 4,2 г с водой выделился газ (какой?) объемом 4 л (н.у.) Определите массовую долю примеси в образце гидрида кальция.

33. Сравните эффективность использования следующих смесей в качестве топлива в ракетных двигателях: $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ и $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте тепловой эффект реакции, если берется 1 кг смеси.

34. Какое количество 2 молярного раствора серной кислоты необходимо для полного растворения 10 г магния?

35. Вычислите плотность газа по водороду (1л водорода при н.у. весит 0,09г), если масса 300 мл газа (при н.у.) равна 0,86г.

36. Определите тепловой эффект получения водорода из твердого NaN с помощью жидкой воды при 298 К. Энтальпия образования $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaN}) = -57,3$ кДж/моль.

37. Сколько миллилитров 4н. раствора HCl потребуется для взаимодействия с 10 г цинка? Вычислите объем образовавшегося газа (0°C и 50,65 кПа).

38. Определите массу водорода, который при 17°C и давлении 95 кПа занимает объем, равный 2л.

39. Определите область температур, при которых возможна реакция получения жидкого метанола CH_3OH из водорода и монооксида углерода CO при стандартных состояниях реагентов.

40. Сколько литров водорода (20°C и 100 кПа) выделится при взаимодействии 165 г железа с 1 кг 30-% раствора HCl ?

41. Сколько молекул содержится в 1мл водорода при н.у.?

42. Микроманометр может измерить давление, равное $1 \cdot 10^{-8}$ Па. Сколько молекул водорода будет находиться в 1мл при 0°C и указанном давлении?

43. Определите область температур, при которых возможен процесс получения газообразного аммиака из азота и водорода при стандартных давлениях газов.

44. Масса 1 л газа, измеренного при 31°C и 104 кПа, составляет 1,154 г. Найдите плотность газа по водороду.

45. Сколько килограммов гидрида кальция CaH_2 необходимо израсходовать для получения 560 м^3 водорода (н.у.)?

46. Какой объем водорода можно получить из 3 кг твердого гидрида калия KH с помощью жидкой воды (н.у.)?

47. Какой объем водорода можно получить действием металлов на раствор объемом 150 мл с массовой долей серной кислоты 20 %? Объем рассчитайте при нормальном давлении и температуре 30 °С. Плотность раствора кислоты равна 1,14 г/мл.

48. Два одинаковых баллона заполнены сжатыми газами: первый – водородом при давлении $151,5 \cdot 10^5$ Па, второй – азотом при давлении $50,5 \cdot 10^5$ Па. Какой баллон тяжелее?

49. Какой объем водорода, измеренный при н. у., выделится при действии на алюминий массой 32,4 г раствора объемом 200 мл с массовой долей гидроксида калия 30 % и плотностью 1,29 г/мл?

50. Какой объем H_2 можно получить из тетрагидроалюмината калия $K[AlH_4]$ массой 700 г при его взаимодействии с водой (н.у.)?

51. Какой объем водяного пара получается от взрыва смеси 220 мл водорода и 220 мл кислорода при 100 °С и давлении 101,3 кПа?

52. Какой объем H_2 (н. у.) выделится при действии на алюминий массой 32,4 г раствора объемом 200 мл с массовой долей гидроксида калия 30% и плотностью 1,29 г/мл?

53. Газометр емкостью 20л наполнен газом. Плотность этого газа по водороду 40, давление $1,03 \cdot 10^5$ Па, $T=17^\circ C$. Какова масса газа?

54. Определите, при каких температурах при стандартном давлении термодинамически возможно разложение воды на водород и кислород.

55. Какой объем водорода, измеренный при нормальных условиях, потребуется для восстановления CuO , который получили при термическом разложении гидроксида меди (II) массой 19,6 г?

56. Некоторый элемент образует гидрид $ЭH_3$, массовая доля водорода в котором равна 1,245%. Какой элемент образует гидрид?

57. Сколько Zn прореагировало с соляной кислотой, если при этом выделилось 112 мл газообразного водорода (н.у.)?

58. Сколько Al прореагировало с соляной кислотой, если при этом выделилось 336 мл газообразного водорода (н.у.)?

59. При действии воды на гидрид металла массой 0,84 г выделился H_2 , объем которого при нормальных условиях составил 896 мл. Определите, гидрид какого элемента был взят, если известно, что этот элемент проявляет степень окисления +2.

60. Определите массу водорода, заполняющего воздушный шар емкостью 1000 м^3 при давлении $0,99 \cdot 10^5$ Па и температуре $17^\circ C$.

ТЕМА 3. ГАЛОГЕНЫ

Атомы галогенов имеют 7 электронов во внешнем слое. Электронная формула валентного уровня – ns^2np^5 .

Основываясь на этом, можно наметить некоторые черты их химической характеристики: так как до устойчивой конфигурации внешнего слоя не хватает лишь по одному электрону, наиболее типичным для галогенов должны быть соединения, в которых эти элементы играют роль одновалентных неметаллов. С другой стороны, их максимальную положительную валентность можно ожидать равной семи. Возможные степени окисления равны -1, 0, +1, +3, +5, +7. Характеристики атомов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Атомные характеристики галогенов

Галогены	F	Cl	Br	I
Электронная конфигурация	$1s^22s^22p^5$	$[\text{Ne}] 3s^23p^5$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^5$
Степени окисления	-1	-1,+1,+3,+5,+7	-1,+1,+3,+5,+7	-1,+1,+3,+5,+7
r, (нм)	0,072	0,099	0,114	0,133
t _(кип) , °C	-187	-35	+59	+183
$\Delta H_{\text{дисс}}$ молекулы, кДж/моль	159	242,6	223,6	213,5
Э.О	4.0	2.85	2.75	2.20
ϕ° , В (Г ₂ /Г ⁻)	+2,87	+1,36	+1,06	+0,54

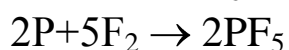
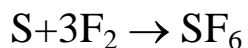
Фтор – самый электроотрицательный элемент, вниз по группе электроотрицательность убывает.

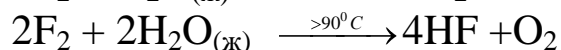
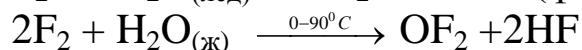
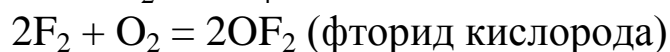
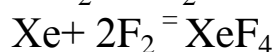
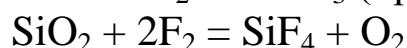
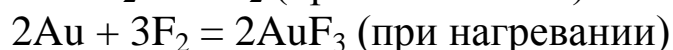
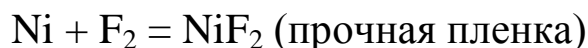
В отличие от остальных галогенов фтор проявляет валентность только 1, а степень окисления только -1.

Все эти элементы сильные окислители.

Фтор взаимодействует со всеми элементами, даже с инертными газами (с Xe, Kr, Rn).

Например:



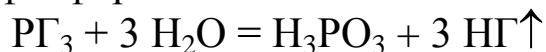


Хлор менее химически активен, чем фтор, но и его окислительная активность чрезвычайно велика, он соединяется почти со всеми металлами (иногда лишь в присутствии следов воды или при нагревании) и со всеми неметаллами, кроме С, N и О. При полном отсутствии влаги хлор не действует на железо. Это и позволяет хранить его в стальных баллонах.

Восстановительные свойства хлор проявляет лишь, взаимодействуя с фтором. Взаимодействие хлора с фтором при нагревании смеси сухих газов происходит выше 270 °С. В этих условиях с выделением тепла образуется бесцветный хлорфторид — ClF.

Химическая активность брома и иода меньше, чем у хлора, но все же велика. Со многими металлами и некоторыми неметаллами (например, фосфором) они способны взаимодействовать в обычных условиях. При этом бром по активности мало уступает хлору, тогда как иод отличается от него уже значительно.

Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Иод с водородом реагирует только при достаточно сильном нагревании и не полностью, так как начинает идти обратная реакция – разложение иодистого водорода. Оба галогеноводорода удобно получать разложением водой соответствующих галогенидных соединений фосфора по схеме:



Реакция легко идет уже при обычной температуре.

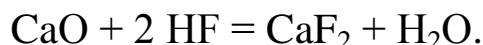
С водой бром и иод при обычных условиях не реагируют.

Фтороводород (HF) представляет собой бесцветную, подвижную и легколетучую жидкость, смешивающуюся с водой в любых соотношениях. Он обладает резким запахом, дымит на воздухе.

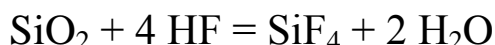
По отношению к нагреванию фтороводород очень устойчив: его термическая диссоциация становится заметной лишь около 3500 °С.

Молекула HF весьма полярна, поэтому резко выражена склонность фтороводорода к ассоциации путем образования водородных связей по схеме $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\cdots\text{H}-\text{F}$.

Химическая активность HF существенно зависит от отсутствия или наличия воды. Сухой фтороводород не действует на большинство металлов. Не реагирует он и с оксидами металлов. В присутствии следов воды реакция идет более активно:



Практически важно взаимодействие фтороводорода с оксидом кремния (IV) – SiO_2 (песок, кварц). Реакция идет по схеме



Поэтому фтороводород нельзя получать и сохранять в стеклянных сосудах.

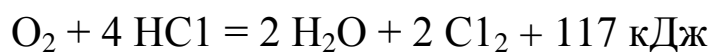
В водном растворе HF ведет себя как одноосновная кислота средней силы.

Фтористоводородная кислота (плавиковая) более или менее энергично реагирует с большинством металлов. Однако во многих случаях реакция протекает лишь на поверхности, после чего металл оказывается защищенным от дальнейшего действия кислоты слоем образовавшейся труднорастворимой соли. Так ведет себя, в частности, свинец, что и позволяет пользоваться им для изготовления частей аппаратуры, устойчивой к действию HF.

Соли фтористоводородной кислоты носят название фторидов, все они ядовиты. HF при попадании на кожу вызывает образование болезненных и трудно заживающих ожогов. Поэтому работать с плавиковой кислотой следует в резиновых перчатках.

Хлороводород (HCl) представляет собой бесцветный газ. Распад HCl на элементы становится заметным примерно при 1500 °C.

В отсутствие влаги он при обычных температурах не действует на большинство металлов и их оксиды. Газообразный кислород окисляет его только при нагревании.



На воздухе хлористый водород дымит вследствие образования с парами воды капелек тумана. Растворимость его весьма велика: при

обычных условиях 1 объем воды способен поглотить около 450 объемов хлористого водорода.

Раствор HCl в воде называется хлористоводородной (иначе соляной) кислотой. Она относится к числу наиболее сильных кислот. Соляная кислота очень сильно разъедает многие металлы. Транспортируют ее в стеклянных бутылках или гуммированных металлических емкостях.

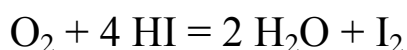
Соляная кислота содержится в желудочном соке (около 0,3 %) и играет важную роль, так как способствует перевариванию пищи и убивает различные болезнетворные бактерии.

Соли соляной кислоты называются хлоридами. Большинство их хорошо растворимо в воде. Из производных наиболее обычных металлов труднорастворимы хлориды серебра и свинца.

Бромоводород (HBr) и иодоводород (HI), подобно хлороводороду, представляют собой бесцветные газы, очень хорошо растворимые в воде.

По химическим свойствам HBr и HI очень похожи на хлористый водород. Подобно последнему, в безводном состоянии они не действуют на большинство металлов, а в водных растворах дают очень сильные бромоводородную и иодоводородную кислоты. Соли первой носят название бромидов, второй – иодидов.

Существенное различие между HI, HBr и HCl наблюдается в их отношении к окислителям. Молекулярный кислород постепенно окисляет иодоводородную кислоту уже при обычной температуре:

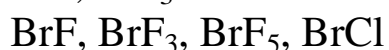


Бромоводородная кислота взаимодействует с ним гораздо медленнее, а соляная вовсе не окисляется молекулярным кислородом. Газообразный иодистый водород способен даже гореть в кислороде (с образованием H₂O и I₂).

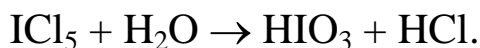
Сила галогенводородных кислот возрастает вниз по группе. HF – слабая кислота, остальные галогенводородные кислоты сильные.

HF не проявляет восстановительных свойств. Остальные галогенводороды – восстановители.

Галогены реагируют друг с другом, при этом менее электроотрицательный элемент приобретает положительную степень окисления, более электроотрицательный – отрицательную.



Интергалогениды в воде подвергаются полному гидролизу:



С солями галогенов образуют комплексные соединения.



Галогены с кислородом образуют непрочные соединения.

Оксид хлора (I) Cl₂O – красно-коричневая жидкость, которая может длительно сохраняться при –78 °С, но более или менее быстро разлагается при обычных условиях



Хлорноватистая кислота HOCl – медленно разлагается даже в таком разбавленном растворе. Хлорноватистая кислота обладает характерным запахом. Ее разбавленные растворы почти бесцветны, а более крепкие имеют желтый цвет. Константа кислотной диссоциации HOCl при обычных условиях равна $4 \cdot 10^{-8}$.

Соли хлорноватистой кислоты называются *гипохлоритами*. Их можно получить, пропустив хлор в раствор щелочи на холоду:



И сама HClO, и ее соли являются очень сильными окислителями. Раствор гипохлорита обладает сильными окислительными свойствами и широко применяется для беления тканей (хлопковых и льняных) и бумаги.

При взаимодействии хлора с Ca(OH)₂ (“гашёной известью”) образуется хлорная известь



Хлорная известь является смешанной солью соляной и хлорноватистой кислот. Она представляет собой белый порошок, обладающий сильными окислительными свойствами, и используется главным образом для дезинфекции.

Действие Cl₂ на горячий раствор щелочи выражает уравнение



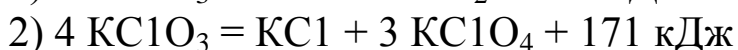
Продуктами реакции являются KCl и калийная соль хлорноватой кислоты (HClO₃). Так как соль эта малорастворима в холодной воде, при охлаждении раствора она осаждается.

Свободная *хлорноватая кислота* HClO_3 может существовать только в растворе. Она является сильной кислотой (диссоциированной приблизительно так же, как HCl и HNO_3) и энергичным окислителем, при соприкосновении с раствором хлорноватой кислоты бумага, вата и т. п. воспламеняются. Более разбавленные растворы HClO_3 в обычных условиях довольно устойчивы. Соответствующий ей оксид (Cl_3O_3) неизвестен.

В противоположность свободной HClO_3 , для ее солей (хлоратов) окислительные свойства в растворах не характерны. Большинство из них бесцветно (как и сама HClO_3) и хорошо растворимо в воде. Все они сильно ядовиты.

Из солей хлорноватой кислоты практически наиболее важен KClO_3 , который может быть получен электролизом горячего раствора KCl .

При нагревании KClO_3 плавится, а около 400°C начинает разлагаться, причем распад может идти по двум основным направлениям:



Хлорат калия применяется в спичечном производстве, при изготовлении сигнальных ракет и т. д.

Осторожным восстановлением хлоратов может быть получен *оксид хлора (IV)* (ClO_2). Он представляет собой взрывчатый желтый газ, обладающий сильно выраженными окислительными свойствами.

В темноте чистый диоксид хлора устойчив, на свету или при наличии даже следов хлоридов постепенно разлагается. Будучи малоустойчивым соединением, ClO_2 может взрываться при нагревании или соприкосновении со способными окисляться веществами.

Используется ClO_2 главным образом для отбелики или стерилизации различных материалов (бумажной массы, муки и др.).

Взаимодействие ClO_2 с раствором KOH медленно протекает по уравнению:

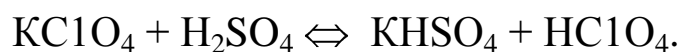


с образованием солей двух кислот – хлорноватой и *хлористой*. Сама *хлористая кислота* (HClO_2) малоустойчива, средней силы. Соли ее (хлориты) используются при отбелике тканей.

Хлористая кислота известна только в разбавленных растворах, при хранении быстро разлагается, в основном по схеме:

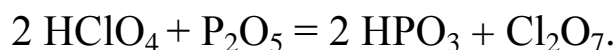


Хлорная кислота (HClO_4) может быть получена действием на перхлорат калия концентрированной серной кислоты:



Свободная хлорная кислота (HClO_4), представляет собой бесцветную, сильно дымящую на воздухе жидкость. Безводная HClO_4 малоустойчива и иногда взрывается просто при хранении, но ее водные растворы вполне устойчивы. Как окислитель HClO_4 гораздо менее активна, чем HClO_3 , и в разбавленных растворах практически не обнаруживает окислительных свойств. Напротив, кислотные свойства выражены у нее исключительно резко, она является одной из самых сильных кислот. Соли хлорной кислоты называются *перхлораты*.

При слабом нагревании под уменьшенным давлением смеси безводной HClO_4 с фосфорным ангидридом (P_2O_5) отгоняется бесцветная маслянистая жидкость, которая представляет собой оксид хлора (VII), образующийся по реакции



От сильного нагревания (и удара) Cl_2O_7 взрывается, однако он все же устойчивее, чем Cl_2O и ClO_2 . При взаимодействии его с водой медленно образуется хлорная кислота.

Вопросы для самоподготовки

1. Опишите физические свойства галогенов.
2. Строение атомов и валентные возможности галогенов.
3. Химические свойства галогенов. Как изменяются окислительные свойства галогенов по подгруппе?
4. Химические и физические свойства галогеноводородов и их растворов. Сравните активность кислот: HF , HCl , HBr , HI .
5. Оксиды хлора, их химическая активность и устойчивость, способы получения.
6. Кислородсодержащие кислоты хлора, их окислительно-восстановительные свойства и устойчивость.
7. Применение галогенов и их соединений.

Контрольные задания

При выполнении заданий опирайтесь на тему «Основные законы химии», «Растворы» «Окислительно-восстановительные реакции» [5].

61. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений галогенов в степени окисления +5 и +7 в подгруппе (сверху вниз) и почему? Ответ подтвердите примерами.

62. Как получить из $\text{NaCl} - \text{Cl}_2\text{O}_7$; из $\text{KBr} - \text{KBrO}_4$? Приведите уравнения реакций.

63. Какова среда в водных растворах NaClO_2 , KBrO_3 , Na_5IO_6 ? Ответ обоснуйте.

64. Сравните свойства (устойчивость, силу, окислительно-восстановительные свойства) хлорной, бромной и иодной кислот.

65. Если принять, что в 1 объеме воды растворяется 400 объемов хлороводорода (при н.у.), то какой будет массовая доля хлороводорода в полученном растворе соляной кислоты?

66. Какая масса бромной воды потребуется для окисления сульфата железа (II) массой 7,6 г в сернокислом растворе? (Растворимость брома при 20°C равна 3,6 г на 100 г воды).

67. Хлороводород, полученный сульфатным способом из хлорида натрия массой 11,7 г, пропустили через раствор нитрата серебра. Получили осадок массой 20,09 г. Считая, что выход продукта второй реакции 100%, определите выход хлороводорода.

68. Сколько граммов оксида марганца (IV) и сколько миллилитров соляной кислоты с концентрацией 24% (плотность 1,12 г/мл) израсходовано для получения хлора, если при действии его на иодид калия образовалось 25,4 г иода?

69. Какую массу 20%-й плавиковой кислоты можно получить из 1,5 кг фторида кальция, содержащего 6% примесей, если выход продукта реакции составляет 80% от теоретически возможного?

70. В стакан со 100 г 24%-го раствора соляной кислоты опустили 15 г карбоната кальция. Определите массовую долю в полученном после реакции растворе.

71. Сколько граммов свободного иода выделится при пропускании 3,36 л хлора (н.у.) через раствор, содержащий 15 г иодида калия, если выход реакции составляет 90%?

72. В 2 л воды растворили 800 л хлороводорода (н.у.). Определите массовую долю вещества в получившемся растворе.

73. Для реакции взяли 5 л хлора и 2 л водорода (н.у.). Смесь взорвали. Каков объем полученного хлороводорода?

74. При нагревании 24,5 г бертолетовой соли в присутствии катализатора получили 5 л кислорода (н.у.). Сколько граммов хлорида калия образовалось?

75. 3,84 г серы сожгли в хлоре. В результате получили 22,3 г смеси хлоридов серы. Определите состав полученной смеси.

76. 12,4 г фосфора сожгли в хлоре. В результате получили 69,2 г смеси хлоридов фосфора. Определите состав полученной смеси.

77. Хлороводород, полученный из образца технического хлорида натрия массой 12 г, использовали для получения концентрированной соляной кислоты. Вся полученная кислота вступила в реакцию с оксидом марганца (IV). При этом образовался газ объемом 1,12 л (н.у.). Определите массовую долю NaCl в исходном образце.

78. Неизвестный металл массой 6,75 г соединяется с хлором, объем которого при н.у. равен 8,4 л. Этот же металл может реагировать с иодом, причем в хлориде и иодиде он проявляет одну и ту же степень окисления. Какая масса иодида образуется при взаимодействии металла массой 6,75 г с иодом?

79. Весь хлороводород, полученный действием избытка серной кислоты на хлорид калия массой 14,9 г, поглотили водой массой 200 г. Определите массовую долю хлороводорода в растворе, если его выход в реакции составил 70%.

80. Сколько граммов иода и спирта нужно взять для приготовления 500 г 5%-го раствора иодной настойки?

81. Навеску массой 25 г технической поваренной соли, содержащей нерастворимые примеси, растворили в 60 г воды и получили с массовой долей хлорида натрия 25%. Какова массовая доля нерастворимых примесей в образце соли?

82. Каменная соль одного из месторождений содержит хлорид натрия (массовая доля 96%), хлорид калия (0,2%), хлорид магния (0,2%) и другие компоненты, не содержащие хлор. Какой объем соляной кислоты с массовой долей HCl 36% и плотностью 1,18 г/мл можно получить из образца каменной соли массой 5 кг?

83. Сколько граммов свободного иода выделится при пропускании 5 л хлора (н.у.) через раствор, содержащий 5 г иодида калия, если выход реакции составляет 80%?

84. Гранулу цинка массой 6,5 г растворили в 100 г 7,3%-го раствора хлороводорода. Определите процентную концентрацию растворенного вещества в образовавшемся растворе.

85. В стакан с 200 г 20%-го раствора соляной кислоты опустили 5 г карбоната кальция. Определите массовую долю в полученном после реакции растворе.

86. В какой массе воды надо растворить 33,6 л (н.у.) иодоводорода, чтобы получить 10%-й раствор?

87. Какой объем хлора можно получить из баллона с жидким хлором емкостью 30 л, если плотность жидкого хлора 1,5 г/см³? Какая масса соли может быть получена при сжигании железа в этом количестве хлора?

88. Сколько граммов свободного иода выделится при пропускании 6 л хлора (н.у.) через раствор, содержащий 50 г иодида калия, если выход реакции составляет 90%?

89. В 2 л воды растворили 800 л хлороводорода (н.у.). Определите массовую долю вещества в получившемся растворе.

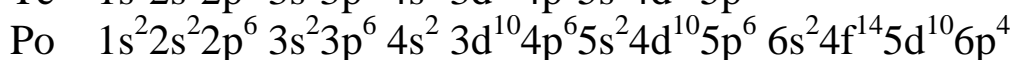
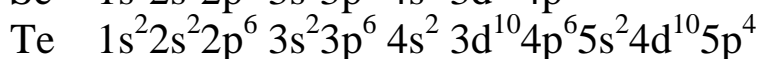
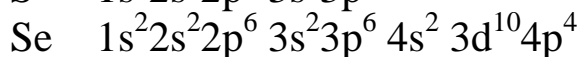
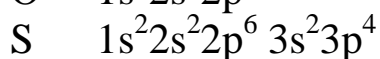
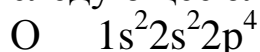
90. К раствору, содержащему 1 г хлороводорода, добавили раствор, содержащий 1 г сульфата натрия. Какое вещество и какой массы получится при выпаривании раствора?

91–120. Закончите уравнения реакции. Расставьте коэффициенты в уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя метод ионно-электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:

91	$\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	106	$\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
92	$\text{NaBrO}_3 + \text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$	107	$\text{Cl}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
93	$\text{ClO}_2 + \text{PbO} + \text{NaOH} \rightarrow$	108	$\text{F}_2 + \text{HClO}_4 \rightarrow$
94	$\text{KClO}_3 + \text{F}_2 \rightarrow$	109	$\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow$
95	$\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$	110	$\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow$
96	$\text{KI} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	111	$\text{Br}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
97	$\text{NaBr} + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	112	$\text{NaBrO}_3 + \text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
98	$\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	113	$\text{NaI} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
99	$\text{At} + \text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	114	$\text{KI} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
100	$\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$	115	$\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$
101	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	116	$\text{KClO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
102	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	117	$\text{NaBrO}_3 + \text{F}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
103	$\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	118	$\text{Br}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
104	$\text{F}_2 + \text{HClO}_4 \rightarrow$	119	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
105	$\text{KClO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$	120	$\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow$

ТЕМА 4. ЭЛЕМЕНТЫ VIA ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В главную подгруппу VI группы входят элементы: кислород, сера, селен, теллур (халькогены – руды рождающие). Атомы их имеют следующее электронное строение:



Структура внешнего слоя атомов серы, селена и его аналогов придает им преимущественно неметаллический характер с максимальной отрицательной валентностью, равной двум. Эти элементы менее активные неметаллы, чем галогены. Максимальная положительная степень окисления серы, селена и его аналогов равна +6. Валентные возможности кислорода ограничены отсутствием d- орбиталей, кислород может быть двухвалентным.

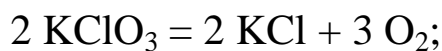
4.1. Кислород

Электроотрицательность кислорода 3,5 (наиболее электроотрицательный элемент после F); для остальных элементов группы она уменьшается.

Молекула кислорода двухатомна O_2 . Существует также аллотропная модификация кислорода – озон O_3 . Сера имеет несколько аллотропных модификаций.

Лабораторное получение кислорода основано на разложении богатых им, но сравнительно непрочных веществ. Обычно применяется:

- разложение хлората калия «бертолетовой соли»

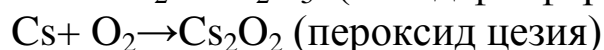
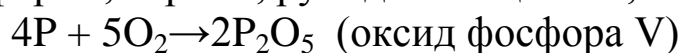


- слабое прокалывание KMnO_4 ;
- взаимодействие KMnO_4 с H_2O_2 в кислой среде;
- действие воды в присутствии солей кобальта на Na_2O_2 ;
- действием разбавленной азотной кислоты на смесь равных весовых частей BaO_2 и PbO_2 ;
- разложение воды, содержащей H_2SO_4 или NaOH , постоянным электрическим током (одновременно образуется также водород).

Химические свойства кислорода и его соединений

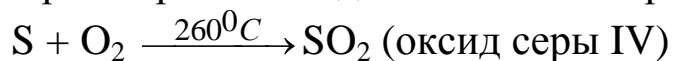
Кислород является одним из самых активных химических элементов, по активности уступает только фтору. С большинством простых веществ взаимодействует непосредственно (кроме галогенов, инертных газов, платины и золота). Восстановитель только со фтором, образует фторид кислорода OF_2 , где степень окисления его +2. Во всех остальных соединениях атом кислорода имеет отрицательную степень окисления.

При обычных условиях кислород взаимодействует с белым фосфором, барием, рубидием и цезием, воспламеняясь.



K, Na и Li реагируют с кислородом медленнее, реакция ускоряется в присутствии паров воды. При сжигании щелочных металлов в атмосфере кислорода образуются пероксиды M_2O_2 и супероксиды MO_2 , только Li образует оксид Li_2O .

При нагревании идет окисление серы, селена, теллура, металлов.



С углеродом кислород реагирует с образованием CO_2 и выделением тепла.

С азотом кислород реагирует только при температуре более 3000°C (молния) с образованием оксида азота (II):

Оксиды. Оксиды могут быть характеристическими, катионизбыточными или анионизбыточными.

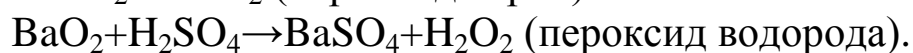
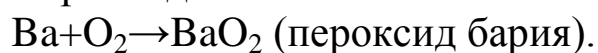
Характеристические оксиды – это соединения элементов с кислородом, подчиняющиеся правилу формальной валентности, т.е. степень окисления кислорода в них -2.

- Характеристические оксиды делят на солеобразующие и не-солеобразующие (CO , NO , N_2O). Солеобразующие оксиды могут быть основными, кислотными и амфотерными.

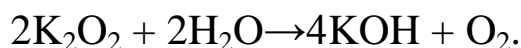
- Катионизбыточными называют оксиды d-элементов, не имеющие постоянного состава.

- Анионизбыточными являются соединения, в которых осуществляется связь O-O, к ним относят пероксиды, супероксиды, озониды.

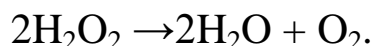
Пероксиды имеют в своем составе группировку O-O или O_2^{2-} .



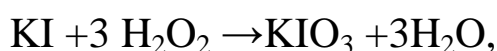
Пероксиды металлов в водных растворах гидролизуются:



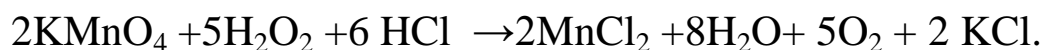
Пероксид водорода разлагается (диспропорционирует) на свету, при нагревании или в присутствии катализатора (MnO_2):



Пероксиды проявляют как окислительные свойства



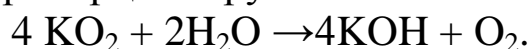
так и восстановительные (с сильными окислителями)



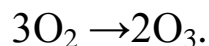
Надпероксиды (супероксиды) содержат ион O_2^- , получают при окислении щелочных металлов:



Надпероксиды неустойчивы, очень сильные окислители, в воде диспропорционируют:

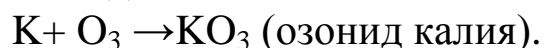


Действием тихого разряда на газообразный кислород можно получить *озон*:



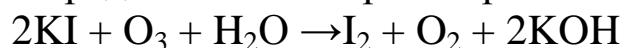
В природе озон образуется в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолетовых лучей.

Озон является сильным окислителем. Под его действием почти все металлы (кроме Au, Pt и Ir) превращаются в оксиды, сернистые соединения окисляются в серноокислые, аммиак – в азотистую и азотную кислоты и т.д. Резина очень быстро разрушается озоном, а многие другие органические вещества (например, спирт) при соприкосновении с ним воспламеняются. С щелочными металлами озон образует озониды:



Озониды, как и озон, сильнейшие окислители.

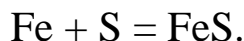
Определить озон в растворе можно по реакции:



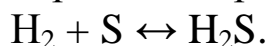
I_2 + крахмал \rightarrow синее окрашивание.

4.2. Свойства серы и ее соединений

На холоде сера сравнительно инертна (энергична соединяясь только со фтором), но при нагревании становится весьма химически активной – реагирует с хлором и бромом (но не с иодом), кислородом, водородом и металлами, например:

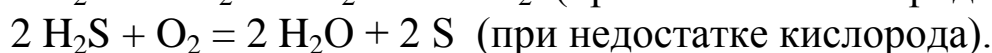
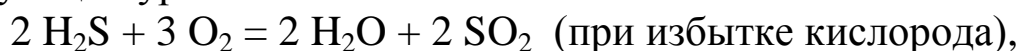


С водородом сера в обычных условиях не соединяется. Лишь при нагревании протекает обратимая реакция:



Сероводород представляет собой бесцветный и весьма ядовитый газ. Один объём воды растворяет в обычных условиях около 3 объемов сероводорода.

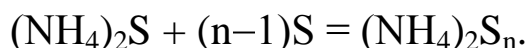
Подожженный на воздухе сероводород сгорает по одному из следующих уравнений:



В водном растворе H_2S ведёт себя как весьма слабая кислота. Средние соли (с анионом S^{2-}) называются *сульфидами*, кислые (с анионом HS^-) – *гидросульфидами*. Несмотря на бесцветность самих ионов S^{2-} и HS^- , многие соли сероводорода окрашены в характерные цвета. Подавляющее большинство сульфидов практически нерастворимо в воде.

По отношению к нагреванию в отсутствие воздуха большинство сульфидов весьма устойчиво. Прокаливание их на воздухе сопровождается переходом сульфида в оксид или сульфат.

При внесении в концентрированный раствор сульфида мелко растертой серы она растворяется с образованием соответствующего *полисульфида*:

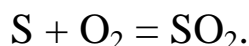


Обычно образуется смесь полисульфидов с различным содержанием серы.

Если концентрированный раствор полисульфида небольшими порциями вылить в избыток раствора HCl , образуется смесь *сульфанов* (многосернистых водородов) общей формулы H_2S_n . Они устойчи-

вы лишь в сильноокислой среде, а при других условиях разлагаются с выделением серы.

Взаимодействие серы с кислородом наступает лишь при повышенных температурах. Будучи подожженной на воздухе, она сгорает синим пламенем с образованием оксида серы (IV) по реакции:



Оксид серы (IV) (сернистый газ) представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Растворимость его составляет при обычных условиях около 40 объёмов на 1 объём воды.

Сернистый газ химически весьма активен. Характерные для него реакции можно разбить на три группы:

- протекающие без изменения валентности;
- связанные с её понижением, то есть восстановление;
- идущие с её повышением, то есть окисление.

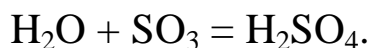
Процессом первого типа является прежде всего взаимодействие SO_2 с водой, ведущее к образованию *сернистой кислоты* H_2SO_3 . Последняя, будучи кислотой средней силы, вместе с тем неустойчива, поэтому в её водном растворе имеют место равновесия:



Постоянное наличие диоксида серы обуславливает резкий запах растворов сернистой кислоты. В свободном состоянии она не выделена.

Будучи двухосновной, сернистая кислота дает два ряда солей: средние (*сульфиты*) и кислые (*гидросульфиты*).

Оксид серы (VI) характеризуется сильными окислительными свойствами (восстанавливаясь обычно до SO_2). Он взаимодействует с водой с образованием серной кислоты



Чистая 100 %-ная **серная кислота** представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, застывающую в кристаллическую массу при $+10^\circ\text{C}$. При добавлении малых количеств воды диссоциирует по схеме:



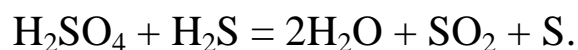
Концентрированная H_2SO_4 является довольно сильным окислителем, особенно при нагревании. Например, она окисляет HI и частично

HBr (но не HCl) до свободных галогенов. Окисляются ею и многие металлы – Cu, Hg и др.:



Очень концентрированная (выше 75 %) серная кислота не действует на железо. Это позволяет хранить и перевозить её в стальных цистернах. Напротив, разбавленная H_2SO_4 легко растворяет железо с выделением водорода. Окислительные свойства для разбавленной серной кислоты не характерны. Металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняют из разбавленной H_2SO_4 водород, а стоящие после водорода – не реагируют.

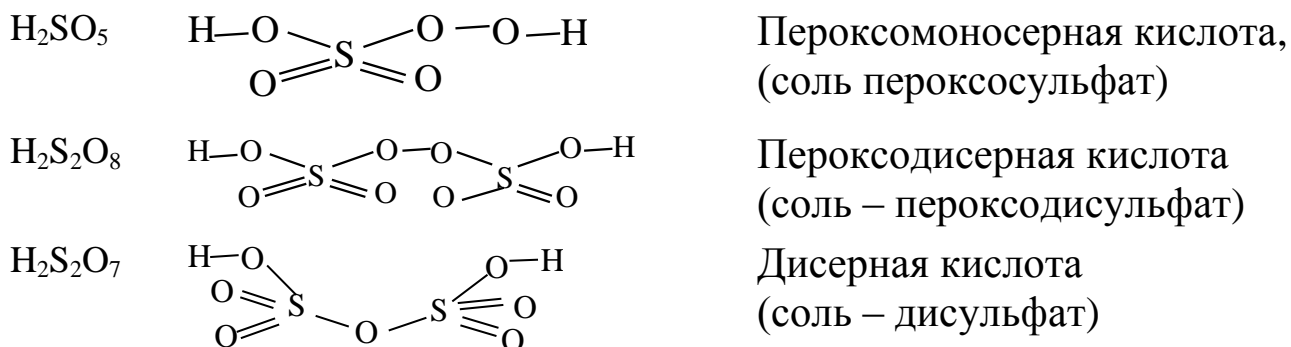
Действуя в качестве окислителя, серная кислота обычно восстанавливается до SO_2 . Однако наиболее сильными восстановителями она может быть восстановлена до S и даже H_2S . С сероводородом концентрированная серная кислота реагирует по уравнению



Концентрированная серная кислота энергично поглощает влагу и поэтому часто применяется для осушки газов.

Как сильная двухосновная кислота, H_2SO_4 даёт два ряда солей: средние (*сульфаты*) и кислые (*гидросульфаты*), причём последние в твёрдом состоянии выделены лишь для немногих самых активных металлов (Na, K и др.). Большинство сернокислых солей бесцветно, хорошо кристаллизуется и легко растворимо в воде, малорастворим CaSO_4 , ещё менее PbSO_4 и практически нерастворим BaSO_4 .

Кроме серной кислоты для серы (VI) известно ещё около 20 кислот, например:



Вопросы для самоподготовки

1. Промышленные и лабораторные методы синтеза кислорода.
2. Способы синтеза озона. Как образуется O_3 в природе?
3. Характерные степени окисления кислорода. Бинарные соединения с кислородом, их классификация. Примеры.
4. Особенности воды. Уникальные ее свойства как растворителя.
5. Пероксид водорода. Получение. Применение.
6. Нахождение серы в природе. Применение соединений серы.
7. Структура и физические свойства различных модификаций S.
8. Характерные степени окисления серы, её химические свойства.
9. Сероводород. Физические и химические свойства.
10. Оксиды серы. Получение, свойства. Сернистая кислота. Серная кислота. Способы получения. Свойства, применение.
11. Поликислоты серы, тиокислоты, политионовые кислоты и их соли.

Контрольные задания

121. В стальном баллоне объемом 12л находится кислород под давлением $1 \cdot 10^8$ Па при температуре 0°C . Какой объем займет этот газ при н.у.?

122. Вычислите, сколько выделится теплоты при сгорании серы массой 12 г, если известно, что энтальпия образования оксида серы (IV) из кислорода и серы равна 296,9 кДж/моль.

123. Какую массу раствора с массовой долей серной кислоты 70% можно получить из пирита массой 200 кг, содержащего FeS_2 и посторонние примеси? Массовая доля примесей в пирите составляет 10%, а выход серной кислоты 80%.

124. Какая масса воздуха необходима для полного сгорания 22,4 л (н.у.) H_2 (массовая доля кислорода в воздухе равна 21%)?

125. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27°C кислородом, равна 83,3г. Масса пустой колбы составляет 82,1г. Определите давление кислорода.

126. Вычислите, какое количество теплоты выделится при сгорании теллура массой 0,8 г, если для $TeO_{2(k)}$ $\Delta H^\circ = -321,7$ кДж/моль.

127. Какой объем концентрированной H_2SO_4 плотностью 1,84 г/мл, в котором массовая доля кислоты составляет 98%, необходимо взять для полного растворения меди массой 8 г? Какой объем оксида серы (IV), измеренный при н.у., выделится при этом?

128. Какая масса воздуха необходима для полного сгорания 100 л (н.у.) H_2S (массовая доля кислорода в воздухе равна 21%)?

129. Сколько молей содержится в 0,25 л кислорода при н.у.?

130. Какое количество теплоты поглотится при получении кислорода объемом 6,72 л (н.у.) разложением нитрата калия? ($\Delta H^\circ(\text{реакции}) = 254,8 \text{ кДж}$).

131. Какой объем (н.у.) кислорода может быть получен из 100 г каждого из веществ: а) перманганата калия, б) хлората калия, в) нитрата калия?

132. С помощью 100 г 0,4%-го раствора гидроксида натрия было поглощено 0,01 моль сероводорода. Определите массовую долю (%) соли, образовавшейся в растворе.

133. Как осуществить превращения:



134. Каково отношение Al_2S_3 , ZnS , KHS к воде?

135. Напишите графические формулы всех возможных соединений, соответствующих формуле $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_m$, и назовите их.

136. Назовите как можно больше серосодержащих солей, которые можно различить между собой, используя только хлороводородную кислоту.

137. В стальном баллоне емкостью 14 л находится кислород при температуре 0°C и давлении $80,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определите массу кислорода.

138. При нагревании 170 г 5%-го раствора пероксида водорода образовалось 672 мл (н.у.) кислорода. Какая часть пероксида водорода подверглась разложению?

139. В реакции сероводорода с оксидом серы (IV) образовалось 100 г серы. Определите объем сероводорода (н.у.), вступившего в реакцию.

140. Какой объем сероводорода, измеренный при н.у., можно получить из технического сульфида железа массой 3 кг, в котором массовая доля FeS составляет 95%?

141. При окислении 6,72 л (н.у.) оксида серы (IV) кислородом воздуха было получено 21,6 г оксида серы (VI). Какова доля выхода продукта реакции от теоретически возможного?

142. При обработке сероводородной кислотой 10,5 г технического сульфита калия (с примесями) выделился газ с резким запахом, который пропустили через сероводородную воду. Выпал осадок серы массой 5,04 г. Рассчитайте массовую долю (%) основного вещества в техническом сульфите калия.

143. Вычислите молярную массу газа, если 600 мл его при н.у. равна 1,714 г.

144. Какой объем оксида серы (IV), измеренный при н.у., надо растворить в воде массой 300 г для получения раствора сероводородной кислоты с массовой долей H_2S 1,2%?

145. Сероводород, полученный взаимодействием водорода с 16 г серы, пропустили через водный раствор нитрата свинца (II) и образовалось 47,8 г осадка. Какая часть S вступила в реакцию?

146. Определите состав минерала золотистого цвета, при обжиге которого образуется оксид (IV), если массовые доли железа и серы в этом веществе равны 46,7% и 53,3% соответственно.

147. При взаимодействии раствора H_2SO_4 массой 16 г с избытком раствора хлорида бария выделился осадок массой 5,7 г. Определите массовую долю серной кислоты в исходном растворе.

148. Навеску твердого оксида серы (VI) массой 8 г обработали 200 г раствора гидроксида натрия, содержащего 0,2 моль щелочи. Определите состав образовавшейся соли и ее массовую долю (%) в конечном растворе.

149. Какой объем кислорода, измеренный при 18 °С и давлении 100 кПа, потребуется для сжигания сероводорода массой 5 г?

150. При растворении серебра в избытке концентрированной серной кислоты при нагревании выделился оксид серы объемом (IV) 10 мл (н.у.). Определите массу растворенного серебра.

151–180. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

151	$\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 \rightarrow$	152	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
153	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	154	$\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
155	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{разб.}} \rightarrow$	156	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow$
157	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц.}} \rightarrow$	158	$\text{S} + \text{HNO}_3_{\text{конц.}} \rightarrow$
159	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц.}} \rightarrow$	160	$\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow;$
161	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} +$	162	$\text{SO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
163	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	164	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
165	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	166	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{<t>}$
167	$\text{Ag} + \text{O}_3 \rightarrow$	168	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
169	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	170	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO} \rightarrow$
171	$\text{BaO}_2 + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow$	172	$\text{MnS} + \text{HNO}_3_{(\text{разб.})} \rightarrow$
173	$\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$	174	$\text{Na}_2\text{Se} + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
175	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$	176	$\text{H}_2\text{Te} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{конц.})} \rightarrow$
177	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$	178	$\text{Na}_2\text{Se} + \text{NaNO}_3 \rightarrow$
179	$\text{SO}_3 + \text{HI} \rightarrow$	180	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow$

ТЕМА 5. ЭЛЕМЕНТЫ VA ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

VA группа состоит из элементов: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. Так как атомы этих элементов имеют во внешнем слое по пять электронов, можно ожидать у них тенденцию к дополнению этого слоя до октета. Однако эта тенденция должна проявляться менее резко, чем у соответствующих элементов седьмой и шестой групп. В связи с этим неметаллические свойства, например, у фосфора выражены слабее, чем у хлора и серы. С другой стороны, отдача электронов нейтральными атомами должна происходить в V группе легче, а устойчивость кислородных соединений должна быть больше, чем у соответствующих элементов VII и VI групп.

5.1. Азот

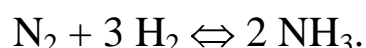
При обычных условиях азот представляет собой бесцветный не имеющий запаха газ. Растворимость его в воде мала.

Атом азота в основном состоянии имеет структуру внешнего электронного слоя $2s^2 2p^3$ и трёхвалентен. В молекуле N_2 осуществляется тройная связь между атомами азота, она заметно не распадается на атомы даже при очень высоких температурах.

Свободный азот химически весьма инертен. При обычных условиях он практически не реагирует с неметаллами и металлами (кроме Li). Нагревание увеличивает его химическую активность главным образом по отношению к металлам, с некоторыми из которых он соединяется, образуя нитриды (например, Mg_3N_2).

Соединения азота

Аммиак. Перевод свободного азота воздуха в связанное состояние осуществляется главным образом путём синтеза аммиака



Процесс обычно ведут при температуре 400-600 °С (на катализаторе) при давлении 100-1000 атм. После выделения аммиака из газовой смеси последняя вновь вводится в цикл.

В лабораторных условиях NH_3 получают путём обработки твёрдого NH_4Cl насыщенным раствором KOH .

Молекула NH_3 имеет структуру треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Электроны связей H-N довольно сильно смещены от водорода к азоту, поэтому молекула аммиака в целом характеризуется значительной полярностью.

Аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Под обычным давлением аммиак сжижается при $-33\text{ }^\circ\text{C}$ и затвердевает при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость его в воде больше, чем всех других газов. Аммиак сильно раздражает слизистые оболочки уже при 0,5%-ном содержании его в воздухе. Острое отравление аммиаком вызывает поражения глаз и дыхательных путей, одышку и воспаление лёгких.

При растворении аммиака в воде происходит образование ассоциата $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, который частично диссоциирует на ион аммония (NH_4^+) и гидроксид ион (OH^-), то есть является основанием



Как сам ион аммония (NH_4^+), так и большинство его солей бесцветны. Почти все они хорошо растворимы в воде и в растворах сильно диссоциированы.

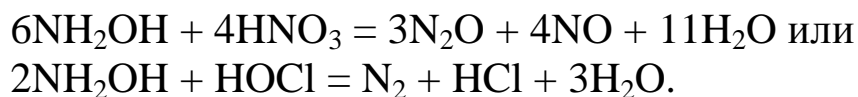
Реакции замещения водорода менее характерны для аммиака, чем реакции присоединения. Однако при высоких температурах он способен замещать свои водороды на металл, например, по реакции



Продуктом замещения одного из водородов аммиака на гидроксильную группу является *гидроксиламин* (NH_2OH).

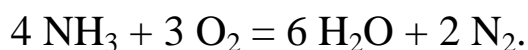
Гидроксиламин представляет собой бесцветные кристаллы. Используется он главным образом как сильный восстановитель (окисляется до N_2 или N_2O).

С кислотами гидроксиламин даёт соли. Разбавленные водные растворы солей гидроксиламина довольно устойчивы, тогда как концентрированные быстро разлагаются (особенно в присутствии щелочей) с образованием NH_3 , N_2 и N_2O . Окислители обычно переводят гидроксиламин либо в N_2O , либо в N_2 , например, по реакции:

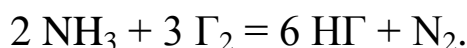


Для гидроксиламина довольно характерна и окислительная функция. Например, он способен окислять $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2SO_3 до H_2SO_4 . Окислительная способность более выражена в кислой среде, а наиболее характерная для гидроксиламина восстановительная – в щелочной.

Подобно замещению водорода, реакции окисления для аммиака сравнительно малохарактерны. На воздухе он не горит, но подожжённый в атмосфере кислорода сгорает жёлтым пламенем с образованием азота и водяного пара

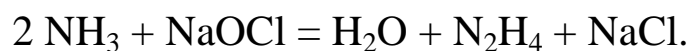


Хлор и бром энергично реагирует с аммиаком по схеме:



По отношению к большинству других окислителей NH_3 при обычных условиях устойчив.

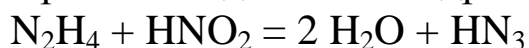
Наиболее важным продуктом частичного окисления аммиака является *гидразин* (N_2H_4), образующийся по реакции



Гидразин представляет собой бесцветную жидкость, дымящуюся на воздухе и легко смешивающуюся с водой. Он находит применение в качестве сильного восстановителя (окисляется до N_2).

Окислительная функция у гидразина почти отсутствует, но действием очень сильных восстановителей он всё же может быть восстановлен до аммиака. В форме разбавленного водного раствора гидразин является хорошей антикоррозионной добавкой к воде, идущей для питания паровых котлов (так как освобождает её от растворённого кислорода и одновременно сообщает ей слабощелочную реакцию). И сам гидразин, и его производные ядовиты.

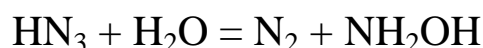
При взаимодействии гидразина с азотистой кислотой



образуется *азотистоводородная кислота* ($\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$), представляющая собой бесцветную летучую жидкость с резким запахом.

По силе азотистоводородная кислота близка к уксусной, а по растворимости солей (*азидов*) похожа на соляную. Подобно самой HN_3 , некоторые азиды при нагревании или ударе сильно взрываются.

В безводном состоянии азотистоводородная кислота способна взрываться не только при нагревании, но и просто от сотрясения сосуда. Напротив, в достаточно разбавленном водном растворе она практически устойчива, так как реакция её разложения по уравнению



идёт крайне медленно. Пары HN_3 очень ядовиты, а её водные растворы вызывают воспаление кожи.

Кислородные соединения азота

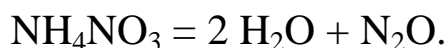
Для азота известны оксиды, по составу формально отвечающие всем его валентностям от единицы до пяти. Их формулы и названия сопоставлены ниже:

N_2O	$\text{N}\equiv\text{N}=\text{O}$	Оксид азота (I)
NO	$\text{N}\equiv\text{O}$	Оксид азота (II)
N_2O_3	$\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	Оксид азота (III)
NO_2	$\text{O}=\text{N}=\text{O}$	Оксид азота (IV)
N_2O_5	$\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$	Оксид азота (V)

Оксид азота (V) представляет собой твёрдое вещество, а остальные оксиды при обычных условиях газообразны.

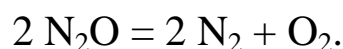
За исключением N_2O , все оксиды азота ядовиты.

Оксид азота (I) может быть получен разложением азотнокислого аммония, протекающим около $250\text{ }^\circ\text{C}$ по уравнению



N_2O – бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. В воде он довольно хорошо растворим, но химически с ней не взаимодействует.

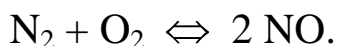
Выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ N_2O разлагается по реакции



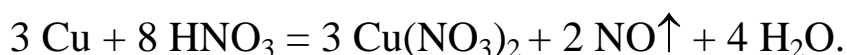
Поэтому при повышенных температурах он действует как сильный окислитель. Так, тлеющая лучинка в нём вспыхивает.

С кислородом N_2O не соединяется, а смеси его с водородом и аммиаком при нагревании взрываются.

Образование *оксида азота (II)* из элементов при обычных условиях не происходит. Лишь примерно с $1200\text{ }^\circ\text{C}$ начинает заметно протекать обратимая реакция

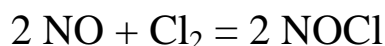


Несмотря на эндотермичность оксида азота (II), при обычных условиях он вполне устойчив. В лаборатории его чаще всего получают по реакции



NO представляет собой бесцветный газ, сравнительно малорастворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий. Свой кислород он отдаёт лишь с трудом. Поэтому горящая лучина в атмосфере NO гаснет.

Наиболее характерны для NO реакции присоединения. Так, при взаимодействии его с хлором по реакции



образуется *хлористый нитрозил* ($Cl-N=O$), представляющий собой жёлтый газ. Непосредственно соединяется NO и с кислородом.

Спокойно протекающая реакция соединения NO с кислородом воздуха ведёт к образованию диоксида азота по уравнению



Диоксид азота (NO_2) представляет собой бурый газ, легко сгущающийся в жидкость, кипящую при $+21\text{ }^\circ\text{C}$.

Диоксид азота является очень сильным окислителем. Уголь, сера, фосфор и т. д. легко сгорают в нём. С парами многих органических веществ он даёт взрывчатые смеси. Лабораторное получение NO_2 и N_2O_4 удобно вести прокаливанием сухого $Pb(NO_3)_2$ (в смеси с равным объёмом предварительно прокалённого песка). Выделяющийся при разложении по схеме



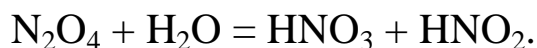
оксид азота (IV) собирают в охлаждаемом приёмнике.

Взаимодействие NO_2 с NO по обратимой реакции



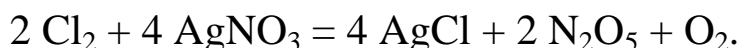
ведёт к частичному образованию оксида азота (III) (N_2O_3), который при охлаждении может быть получен в виде синей жидкости. В обычных условиях он неустойчив.

Растворение NO_2 (или N_2O_4) в воде сопровождается образованием азотной (HNO_3) и азотистой (HNO_2) кислот

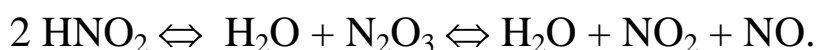


Оксид азота (V) (N_2O_5) представляет собой бесцветные, очень летучие кристаллы. Последние образованы ионами NO_2^+ и NO_3^- , а в парах ангидрид состоит из отдельных молекул. Он крайне неустойчив и уже при обычных условиях медленно разлагается на оксид азота (IV) и кислород. Будучи сильным окислителем, оксид азота (V) бурно реагирует со способными окисляться веществами. С водой он образует азотную кислоту.

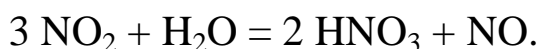
N_2O_5 может быть получен дегидратацией HNO_3 посредством P_2O_5 или пропусканием сухого хлора над сухим AgNO_3 . Последняя реакция протекает по уравнению



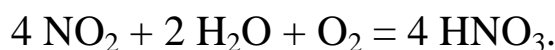
Азотистая кислота не устойчива, распадается по реакции:



Поэтому взаимодействие NO_2 с водой практически идёт по уравнению



Если растворение диоксида азота вести в присутствии избытка кислорода (воздуха), то выделяющаяся NO окисляется им до NO_2 . При этих условиях можно полностью перевести NO_2 в **азотную** кислоту по суммарной схеме:



Подобным же образом (с образованием солей HNO_3) протекает растворение NO_2 в щелочах при наличии избытка кислорода. Напротив, в отсутствии кислорода по реакции, например:

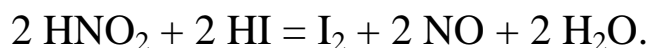


образуются соли азотной и азотистой кислот (в отличие от самой HNO_2 , соли её устойчивы).

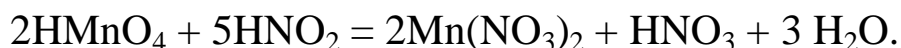
Соли азотистой кислоты – *нитриты* – бесцветны, почти все хорошо растворимы в воде (хуже других – AgNO_2). Чаще всего встречается в практике NaNO_2 , который получают обычно по схеме



Сама азотистая кислота известна только в разбавленных растворах. По силе она лишь немного превышает уксусную кислоту. Наиболее характерны для неё сильно выраженные окислительные свойства, причём восстанавливается она в большинстве случаев до NO



С другой стороны, действием сильных окислителей азотистая кислота может быть окислена до азотной



Основной продукт взаимодействия NO_2 с водой – *азотная кислота* – является одним из важнейших химических соединений.

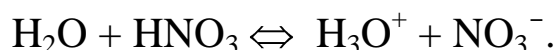
Безводная азотная кислота представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 84°C . Кипение сопровождается частичным разложением по реакции



Растворяясь в перегоняемой кислоте, оксид азота (IV) сообщает ей жёлтую или красную (в зависимости от количества NO_2) окраску. Так как NO_2 постепенно выделяется из раствора, подобная азотная кислота называется дымящей. В безводной азотной кислоте имеют место следующие равновесия:



По мере разбавления водой равновесия эти смещаются влево и уступают место нормальной ионизации:



Однако даже обычная концентрированная HNO_3 содержит небольшие количества и N_2O_5 , и катиона *нитронила (нитрония)* NO_2^+ .

С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях.

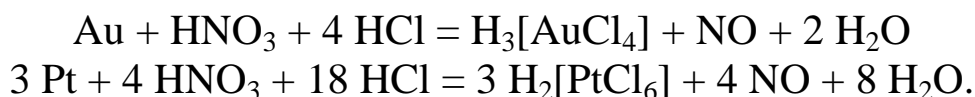
С химической стороны концентрированная азотная кислота характеризуется прежде всего сильно выраженными окислительными

свойствами. При этом основным конечным продуктом восстановления не очень концентрированной HNO_3 является NO , а концентрированной – NO_2 .

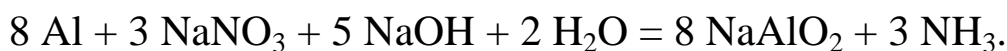
Металлы, за исключением Au и Pt , переводятся концентрированной HNO_3 в нитраты. По этой схеме азотная кислота растворяет Cu , Hg и Ag , стоящие в ряду напряжений правее водорода. Некоторые металлы, бурно реагирующие с разбавленной HNO_3 , практически не взаимодействуют с концентрированной (и особенно дымящей). Обусловлено это тем, что на их поверхности образуется очень тонкий, но плотный слой нерастворимого в концентрированной кислоте оксида, защищающего металл от дальнейшего разъедания. Такая “пассивность” особенно важна в случае Fe , так как позволяет перевозить концентрированную HNO_3 в стальных цистернах.

Весьма энергично действует концентрированная (особенно дымящая) HNO_3 на некоторые неметаллы. Так, сера окисляется ею при кипячении до H_2SO_4 , уголь — до CO_2 . Животные и растительные ткани при действии HNO_3 разрушаются.

Смесь концентрированной HNO_3 с концентрированной HCl называют обычно “*царской водкой*”. Она действует значительно энергичнее, чем каждая из этих кислот в отдельности. Так, даже Au и Pt легко растворяются в царской водке с образованием соответствующих хлористых соединений по схемам:



Азотная кислота является не только сильным окислителем, но и сильной кислотой. Характер продуктов восстановления HNO_3 сильно зависит от ряда факторов – концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры. Чем левее в ряду напряжений располагается металл (и разбавленнее кислота), тем больше относительное содержание аммонийных солей в продуктах реакции. Кипячением в щелочной среде с порошком алюминия нитраты могут быть количественно восстановлены до аммиака. Реакция идёт по уравнению



Как очень сильная одноосновная кислота, HNO_3 образует вполне устойчивые соли. Подобно самому иону NO_3^- , большинство *нитратов* бесцветно, почти все они хорошо растворимы в воде.

При достаточном нагревании нитратов они разлагаются, причём характер распада зависит от природы катиона. Соли наиболее активных металлов (расположенных в ряду напряжений левее Mg) с отщеплением кислорода переходят в соответствующие нитриты, соли менее активных (Mg - Cu) распадаются с образованием оксидов, и ещё менее активных (правее Cu) – с образованием свободных металлов. Примерами могут служить реакции:

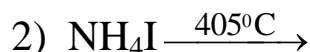
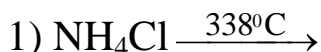


Вопросы для самоподготовки

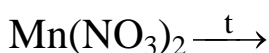
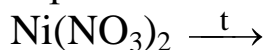
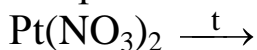
1. Нахождение азота в природе.
2. Способы получения и применение азота.
3. Электронная конфигурация молекулы азота. Возможные степени окисления.
4. Физические и химические свойства азота.
5. Аммиак. Получение и применение.
6. Химические свойства аммиака.
7. Гидразин и гидроксилламин, окислительно-восстановительные и кислотнo-основные свойства.
8. Оксиды азота. Структура, получение, физические и химические свойства. Отношение к щелочам.
9. Азотистая кислота и ее соли.
10. Азотная кислота. Получение. Применение.
11. Свойства азотной кислоты. Взаимодействие ее с металлами.
12. Свойства нитратов.
13. Сравните свойства (устойчивость, силу, окислительно-восстановительные свойства) $\text{NH}_3 - \text{PH}_3 - \text{AsH}_3 - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$.
14. Как изменяются кислотнo-основные свойства в ряду гидроксидов мышьяка (III), сурьмы (III), висмута (III)?

Контрольные задания

181. Можно ли осушить аммиак с помощью H_2SO_4 (конц.), P_2O_5 , CaCl_2 , CaO ?
182. В чем разница в разложении солей аммония при нагревании?



183. Как разлагаются при нагревании нитраты металлов?



184. При сгорании 3 г фосфора получилось 6,87 г оксида. Какова истинная формула этого оксида, если его плотность по воздуху равна 9,8?

185. Оксид азота (IV) пропустили через 500 мл 2,2 молярного раствора NaOH (плотностью 1,092 г/л). Какие соли получились при этом? Определите их массовые доли в растворе.

186. Почему реакция $\text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ не идет во всем возможном температурном интервале, хотя $\Delta G_f^0(\text{HNO}_3) = -79,84$ кДж/моль?

187. Как из разбавленной азотной кислоты получить концентрированную?

188. Сравните гидролизуемость солей в водном растворе AsCl_3 и NaAsO_2 .

189. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов мышьяка (III), сурьмы (III), висмута (III)?

190. Сравните свойства (устойчивость, силу, окислительно-восстановительные свойства) $\text{NH}_3 - \text{PH}_3 - \text{AsH}_3 - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$.

191. При сгорании 3 г фосфора получилось 6,87 г оксида. Какова истинная формула этого оксида, если его плотность по воздуху равна 9,8?

192. На каких свойствах KNO_3 основано его применение как составляющего пороха? Закончите уравнение реакции $\text{KNO}_3 + \text{S} + \text{C} \xrightarrow{t}$

193. Охарактеризуйте соединение N_2H_4 (название, графическая формула, свойства).

194. Охарактеризуйте соединение NH_2OH (название, графическая формула, свойства).

195. Получение и свойства цианидной и роданидной кислот и их солей. Можно ли циан $(\text{CN})_2$ получить при нагревании углерода в атмосфере азота?

196. Охарактеризуйте соединение NH_2OH (название, графическая формула, свойства).

197. Охарактеризуйте соединение N_2H_4 (название, графическая формула, свойства).

198. Охарактеризуйте соединение NH_3 (название, графическая формула, свойства).

199. Охарактеризуйте соединение HNO_2 (название, графическая формула, свойства).

200. Охарактеризуйте соединение HNO_3 (название, графическая формула, свойства).

201. Охарактеризуйте соединение N_2O (название, графическая формула, свойства).

202. Охарактеризуйте соединение NO (название, графическая формула, свойства).

203. Охарактеризуйте соединение NO_2 (название, графическая формула, свойства).

204. Охарактеризуйте соединение H_3PO_4 (название, графическая формула, свойства).

205. Охарактеризуйте соединение As_2O_5 (название, графическая формула, свойства).

206. Охарактеризуйте соединение As_2O_3 (название, графическая формула, свойства).

207. Охарактеризуйте соединение P_2O_3 (название, графическая формула, свойства).

208. Охарактеризуйте соединение P_2O_5 (название, графическая формула, свойства).

209. Охарактеризуйте соединение H_3AsO_4 (название, графическая формула, свойства).

210. Охарактеризуйте соединение H_3AsO_3 (название, графическая формула, свойства).

ТЕМА 6. ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

В подгруппу IVA входят углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb (табл. 2).

Атомы этих элементов имеют однотипную электронную конфигурацию внешней оболочки s^2p^2 . С увеличением порядкового номера названных элементов возрастают их атомные радиусы, уменьшается энергия ионизации атомов, усиливаются металлические свойства. По химическим свойствам углерод и кремний являются неметаллами, германий – полуметаллом, олово и свинец – металлами.

Максимальная валентность этих элементов равна четырем.

Углерод и кремний образуют только ковалентные соединения.

Таблица 2

Свойства элементов подгруппы углерода

Элемент	I_1 , эВ	Э.О.	R атома	Ст. ок.	$T_{пл}$, °С
C	11,3	2,50	0,077	+4, +2, -4	3750
Si	8,2	1,74	0,134	+4, +2, -4	1420
Ge	7,9	2,02	0,139	+4, -4	936
Sn	7,3	1,72	0,158	+4, +2	231,9
Pb	6,0	1,55	0,175	+4, +2	327,4

6.1. Углерод

Свободный углерод встречается в природе в виде двух простых веществ – алмаза и графита. К ним можно отнести и так называемый «аморфный» углерод, простейшим представителем которого является древесный уголь.

Алмаз имеет плотность $3,5 \text{ г/см}^3$ и является самым твёрдым из всех минералов. Наиболее чистые алмазы бесцветны и прозрачны.

Алмаз имеет атомную кристаллическую решетку. Структуру алмаза можно представить в виде тетраэдров с атомом углерода в центре, которые повторяются в бесконечности в трех измерениях (рис. 1).

Несмотря на свою твердость, алмаз хрупок и легко раскалывается от удара. Он хорошо проводит тепло, но практически не проводит электрический ток.

Графит представляет собой серую, имеющую металлический блеск и жирную на ощупь массу с плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$. Он очень мя-

гок – легко царапается ногтем и при трении оставляет серые полосы на бумаге. Кристалл графита построен из плоских углеродных атомов, располагающихся точно друг над другом через одну (рис. 1). Каждый атом углерода в плоскости сетки соединён ковалентными связями с тремя другими. Связи эти значительно короче, чем в алмазе, что указывает на их высокую прочность. Расстояние между отдельными слоями велико, и связь между ними слаба. Внешне это выражается в лёгкой расщепляемости графита по плоскостям спаянности кристалла на отдельные тонкие пласты (чешуйки).



Рис. 1. Схема расположения атомов С в алмазе (а) и графите (б)

Графит хорошо проводит тепло и обладает близкой к металлам электропроводностью.

Аморфный углерод по свойствам довольно близок к графиту. Плотность его колеблется в пределах 1,8-2,1 г/см³. У некоторых разновидностей аморфного углерода очень сильно выражена способность к адсорбции (т.е. поглощению на поверхности) газов, паров и растворённых веществ. Основными разновидностями аморфного углерода являются древесный уголь, животный уголь и сажа.

Может существовать отличная и от графита, и от алмаза линейная форма элементарного углерода (карбин), состоящая из цепных полимеров типа $(-C\equiv C-C\equiv C-)_n$ полиинов и $(=C=C=)_n$ кумуленов.

В 1985 году была открыта совершенно новая форма углерода – фуллерен. Отдельные частицы, из которых построено это вещество, представляют собой замкнутую поверхность сферы (или сфероид), составленную из атомов углерода.

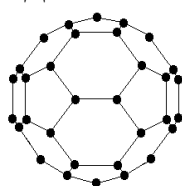


Рис. 2. Молекула фуллерена

Наиболее устойчивой формой углерода при обычных условиях является графит.

Углерод особый элемент. Ни один другой химический элемент не способен образовывать такое многообразие соединений. Причина в том, что атомы углерода способны:

1) соединяться друг с другом в цепи различного строения: открытые (неразветвленные, разветвленные), замкнутые;

2) образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи;

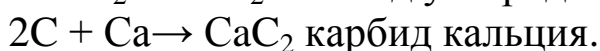
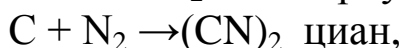
3) образовывать прочные связи почти с любым другим элементом.

Эти уникальные свойства углерода объясняются сочетанием двух факторов:

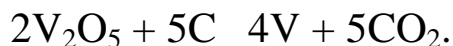
- наличие на внешнем энергетическом уровне (2s и 2p) четырех электронов (поэтому атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать свободные электроны с образованием ионов);

- малый размер атома.

В обычных условиях углерод весьма инертен. При комнатной температуре вступает во взаимодействие лишь со фтором. Но при достаточно высоких температурах он становится химически активным по отношению к большинству металлов и многим неметаллам. При нагревании реагирует с серой, азотом, кислородом:



Углерод восстанавливает металлы из их оксидов и солей:

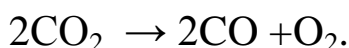


Оксид углерода (IV) (углекислый газ) CO_2 – бесцветный газ со слегка кисловатым запахом и вкусом.

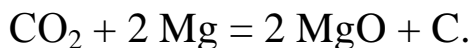
В лабораторных условиях CO_2 удобно получать действием соляной кислоты на известняк или мрамор.



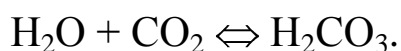
При температуре более 2000°C CO_2 частично разлагается



В углекислом газе горят такие вещества, сродство которых к кислороду значительно больше, чем у углерода. Примером может служить металлический магний, около 600 °С загорающийся в CO₂ и сгорающий по уравнению



В воде CO₂ растворим хорошо. При растворении углекислого газа происходит его частичное взаимодействие с водой, ведущее к образованию *угольной кислоты*:



Угольная кислота очень слабая ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$) и лишь незначительно распадается на ионы H⁺ и HCO₃⁻, а дальнейшая её диссоциация с образованием ионов CO₃²⁻ сама по себе почти не идёт.

Будучи двухосновной кислотой, H₂CO₃ даёт два ряда солей: средние и кислые. Первые называются *карбонатами*, вторые *гидрокарбонатами*. Подобно самим анионам угольной кислоты, большинство её солей бесцветно.

Из карбонатов наиболее обычных катионов растворимы только соли натрия, калия и аммония. В результате значительного гидролиза их растворы имеют щелочную реакцию. Карбонаты натрия и калия плавятся без разложения, а большинство остальных карбонатов при прокаливании разлагаются на углекислый газ и оксид соответствующего металла. Под действием сильных кислот все карбонаты легко разлагаются с образованием соли сильной кислоты, воды и углекислого газа. Наиболее практически важны – карбонат натрия (сода), карбонат калия (поташ) и карбонат кальция (мел, мрамор, известняк).

В противоположность большинству карбонатов, все бикарбонаты в воде растворимы. Наиболее важной кислой солью угольной кислоты является гидрокарбонат натрия (питьевая сода). Гидролиз её при обычных условиях незначителен. При нагревании он заметно увеличивается, а около 60 °С углекислый газ начинает частично выделяться из раствора.

Оксид углерода (II) (угарный газ) CO образуется при сгорании углерода в недостатке кислорода.

Чаще всего он получается в результате взаимодействия углекислого газа с раскалённым углём

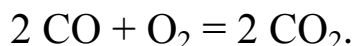


Угарный газ бесцветен и не имеет запаха, малорастворим в воде и химически с ней не взаимодействует. Не реагирует СО также со щелочами и кислотами. Он чрезвычайно ядовит.

С химической стороны оксид углерода (II) характеризуется главным образом склонностью к реакциям присоединения и своими восстановительными свойствами. Однако обе эти тенденции обычно проявляются лишь при повышенных температурах. В этих условиях СО соединяется с кислородом, хлором, серой, некоторыми металлами. При реакции присоединения с металлами образуются *карбонилы* металлов: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$.

Вместе с тем оксид углерода при нагревании восстанавливает до металлов многие оксиды.

На воздухе СО загорается около 700 °С и сгорает синим пламенем до CO_2



6.2. Кремний

Компактный кремний – твердое вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском. При обычных условиях кремний хрупок, выше 800 °С становится пластичным. Кремний прозрачен для инфракрасного излучения, полупроводник. Физические свойства кремния зависят от природы и концентрации присутствующих примесей и структурных дефектов.

При низких температурах кремний химически инертен, при нагревании его реакционная способность резко возрастает. Благодаря образующейся на поверхности защитной оксидной пленке кремний устойчив на воздухе даже при повышенных температурах. Окисляется O_2 выше 400°С до SiO_2 .

Стоек к действию кислот, взаимодействует только со смесью HNO_3 и фтористоводородной кислоты. Хорошо реагирует с растворами щелочей с выделением H_2 и образованием силикатов.

Взаимодействует с F_2 уже при комнатной температуре, с остальными галогенами – при 300-500 °С с образованием галогенидов SiX_4 или $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$.

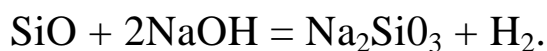
С парами S при 600 °С дает дисульфид SiS_2 , который выше 600 °С переходит в моносульфид SiS ; аналогичные, хотя и менее прочные соединения, образует с Te и Se.

С водородом кремний непосредственно не реагирует.

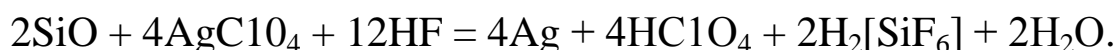
С азотом выше 1000 °С кремний образует нитрид кремния Si_3N_4 , с фосфором – фосфид SiP , с мышьяком – арсениды SiAs_2 и SiAs , с углеродом – карбид кремния SiC , с бором – термически и химически стойкие бориды SiB_3 , SiB_6 и SiB_{12} . С большинством металлов дает тугоплавкие высокотвердые силициды.

Оксиды кремния. Кремний, как и углерод, образует монооксид SiO и диоксид SiO_2 . Оба соединения в отличие от оксидов углерода представляют собой тугоплавкие твердые вещества.

Твердый SiO обладает значительной химической стойкостью, он практически не растворяется в кислотах, кроме HF , однако легко растворим в щелочах:

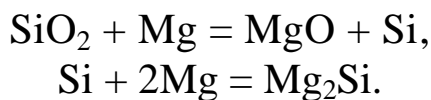


Оксид SiO является сильным восстановителем, например:



Диоксид кремния SiO_2 широко распространен в природе. Он является главной составной частью кварцевого песка, присутствует в гранитах и песчаниках, а также встречается в виде горного хрусталя и ряда окрашенных форм – фиолетового аметиста, розового кварца, темно-коричневого мориона и др.

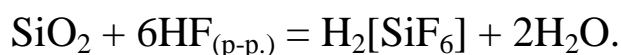
При высокотемпературном восстановлении SiO_2 простыми веществами (металлами, углеродом, водородом) образуется кремний, а при избытке восстановителя – силициды:



Оксид кремния(IV) проявляет кислотные свойства при взаимодействии с растворами и расплавами щелочей, с основными оксидами и карбонатами:

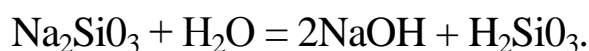


SiO_2 химически устойчив к воздействию кислот, но растворяется в плавиковой кислоте HF с образованием комплексной гексафторкремниевой кислоты:



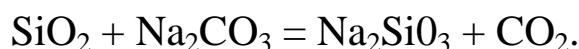
Кремниевые кислоты и силикаты. SiO_2 – ангидрид кремниевых кислот. Простейшая – ортокремниевая кислота H_4SiO_4 не выделена, так как при концентрировании претерпевает поликонденсацию. Она относится к слабым кислотам, что подтверждается щелочной реакцией растворов силикатов щелочных металлов. В водных растворах доказано присутствие кремниевых кислот ортокремниевой H_4SiO_4 , пирокремниевой $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, метакремниевой H_2SiO_3 и дикремниевой $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Соли кремниевых кислот называются *силикатами*. В воде растворимы только силикаты щелочных металлов и аммония. В растворе они гидролизуются:



Фактически в растворе присутствует смесь полисиликатов. При подкислении полисиликатные анионы образуют коллоидные растворы или золи, которые при нагревании, старении или изменении pH могут превращаться в студенистые осадки (гели) поликремниевых кислот переменного состава.

Метасиликат натрия получают сплавлением SiO_2 с содой:



Он представляет собой кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Процесс растворения протекает медленно, сопровождается гидролизом и образованием золя кремниевой кислоты. Концентрированные растворы Na_2SiO_3 , называемые жидким стеклом, используют в качестве канцелярского клея.

6.3. Олово и свинец

Олово Sn (Stannum) – серебристо-белый металл, обладающий высокой ковкостью. $T_{\text{пл}} = 219,9^\circ\text{C}$, Э.О. = 1.72.

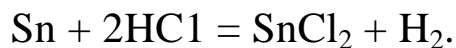
Свинец Pb (Plumbum) – мягкий, пластичный тускло-серый металл. $T_{\text{пл}} = 327,4^\circ\text{C}$, Э.О. = 1.55.

Реакционная способность простых веществ в ряду Si-Ge-Sn-Pb возрастает.

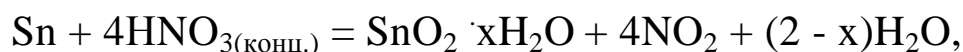
При нагревании они взаимодействуют с большинством неметаллов, германий и олово образуют соединения в степени окисления +4, а свинец окисляется до степени окисления +2.

Расплавленный свинец окисляется на воздухе до глета PbO , а при 500°C в избытке кислорода – до сурика Pb_3O_4 .

Олово растворяется в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4):

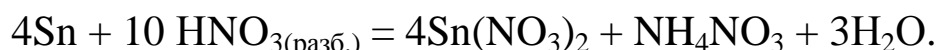


Из-за невысокого электродного потенциала процесс растворения протекает медленно. Реакция с концентрированной (60 %-й) азотной кислотой приводит к образованию осадка β -оловянной кислоты $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:



а с горячим олеумом – к сульфату $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$.

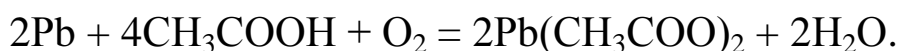
Нитрат олова (II) образуется при взаимодействии металла с очень разбавленной (3-5 %-й) азотной кислотой:



Растворение свинца легче всего происходит в хлорной и разбавленной (30 %-й) азотной кислоте:



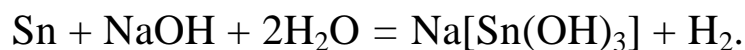
а в присутствии окислителя – и в уксусной кислоте:



Реакция с соляной кислотой протекает лишь при нагревании, так как образующийся хлорид PbCl_2 на холоде малорастворим.

С серной кислотой свинец практически не реагирует, пассивирует его и очень крепкая азотная кислота.

Олово окисляется горячими растворами щелочей до гексагидроксоантата (II):



Свинец со щелочами не взаимодействует.

Вопросы для самоподготовки

1. Чем объясняется адсорбционная способность угля?
2. Сравните химическую активность углерода и кремния при действии на них концентрированной HNO_3 .
3. Сравните химическую активность углерода и кремния при действии на них концентрированного NaOH .
4. Почему кремний растворяется в смеси концентрированных HNO_3 и HF ? Идет ли растворение кремния в "царской водке"? Почему?

5. Соединения углерода и кремния с металлами. Получение и классификация.

6. Получение оксидов углерода и кремния. Их устойчивость в степени окисления +2, +4.

7. Чем ограничено применение CO_2 в качестве огнетушительного средства?

8. Получение гидроксидов углерода и кремния. В чем их принципиальное различие?

9. Какая кремниевая кислота существует в сильно разбавленных растворах, что происходит при концентрировании?

10. Почему при хранении раствора щелочи в стеклянной посуде он мутнеет?

11. Изменение кислотно-основных свойств в ряду гидроксидов Ge, Sn и Pb.

Контрольные задания

211. Расположите соли KCN, KCNO, KCNS в ряд снижения pH их растворов (одинаковой молярной концентрации).

212. Сравните кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида углерода (II) и оксида углерода (IV), исходя из строения их молекул. Приведите примеры. Напишите уравнения соответствующих реакций.

213. Рассчитайте необходимую массу сырья (какого?) для производства 478 кг стекла, состав которого можно описать формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

214. При сгорании 10 г графита выделилось 330,4 кДж теплоты, 1 г алмаза – 32,94 кДж, а 1,5 г карбина – 45 кДж. Рассчитайте теплоты сгорания алмаза, графита и карбина. Какое из аллотропных видоизменений углерода наиболее стабильно в обычных условиях?

215. Растворимость углекислого газа при 20 °C составляет 0,88 объемов в 1 объеме воды. Рассчитайте максимально возможную массовую долю угольной кислоты в растворе исходя из предположения, что весь оксид углерода (IV) взаимодействует с водой.

216. На нейтрализацию раствора карбоната и гидрокарбоната натрия потребовался раствор гидроксида натрия объемом 80 мл с концентрацией 1 моль/л. После упаривания нейтрализованного раствора выпал осадок $\text{Mg}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 16,09 г. Определите массовые доли (%) карбоната и гидрокарбоната в растворе.

217. Сравните химическую активность углерода и кремния при действии на них концентрированной HNO_3 , концентрированного NaOH .

218. Смесь карбонатов натрия и калия массой 7 г обработали серной кислотой, взятой в избытке. При этом выделилось 1,344 л (н.у.) газа. Определите массовые доли (%) карбонатов в исходной смеси.

219. Какую массу воды необходимо пропустить над раскаленным углем для получения 10 м^3 водяного газа, содержащего CO_2 и H_2 в объемных отношениях 1:1?

220. С целью регенерации олова луженые железные пластинки, имеющие поверхность общей площадью 170 м^2 и толщину покрытия $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ ($\rho(\text{Sn})=6,5 \text{ г/см}^3$), прокипятили с раствором NaOH ; при этом выделился газ объемом 25 м^3 (н. у.). Далее олово восстановили. Считая, что восстановление произошло полностью, рассчитайте долю практического выхода олова от теоретически возможного. Предложите способы восстановления олова.

221. Вычислите процентное содержание углерода, азота и водорода в веществе, если при сжигании 0,18 г его было получено 0,132 г CO_2 , 0,108 г H_2O и выделилось 67,2 мл N_2 (н.у.)

222. До какого объема нужно разбавить 30% раствор нитрата свинца (II) объемом 25 мл ($\rho=1,33 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор соли с концентрацией 0,2 моль/л ($\rho=1,08 \text{ г/см}^3$)?

223. Сколько миллилитров 0,5 М раствора гидроксида калия ($\rho=1,43 \text{ г/см}^3$) потребуется для растворения кремния, образовавшегося при прокаливании 5 г песка с 5 г магния?

224. Можно ли получить 1н. раствор H_2CO_3 ? Подтвердите ответ расчетом, имея в виду, что в 1 объеме воды при 20°C растворяется 0,88 объема CO_2 .

225. Навеску смеси кремния и песка обработали раствором щелочи. При этом выделился газ объемом 11,2 л (н. у.). Осадок тщательно промыли водой, растворили в избытке плавиковой кислоты. Получили раствор, содержащий 13,83 г кремнефтористоводородной кислоты. Определите массу исходной смеси.

226. Песок массой 500 кг сплавляли с гидроксидом кальция. Получили 800 кг силиката кальция. Какова доля (%) практического выхода готового продукта?

227. Какую массу $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 200 мл 0,5 н раствора ($\rho=1,35 \text{ г/см}^3$) в расчете на безводную соль?

228. Через порошок кремния массой 5 г пропустили ток сероводорода при 1300 °С. При этом образовался дисульфид кремния SiS_2 . Какой газ и в каком объеме (н. у.) образовался при этом? Напишите уравнение реакции гидролиза SiS_2 .

229. При сплавлении 10 г карбоната калия с оксидом алюминия получена соль, содержащая 39,8% К, 27,55% А1, 32,65% и кислород. Определите формулу и массу полученного соединения.

230. Какой объем (н. у.) ацетилен получен из 500 кг карбида кальция, содержащего 7% примесей, если отношение практического выхода ацетилен по отношению к теоретическому составляет 99,2%?

231. Кварцевый песок массой 50 г сплавили с коксом (С) в дуговой печи. Каковы масса полученного вещества и объем выделившегося газа?

232. Сравните по степени гидролизуемости соседние вещества в ряду: SnCl_2 , SnCl_4 , Na_2SnO_3 , Na_2SnO_2 .

233. Какие из реакций можно использовать для получения SnO (при нагревании):

$$\begin{array}{l} \text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow; \\ \text{Sn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{на воздухе}}; \\ \text{SnC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{на воздухе}}; \\ \text{SnO}_2 + \text{CO} \rightarrow; \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Sn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{в токе } \text{CO}_2} \rightarrow; \\ \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\text{в инертной среде}} \rightarrow; \\ \text{SnC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{в инертной среде}} \rightarrow; \end{array}$$

234. Что произойдет, если в раствор SnCl_2 опустить пластинку Zn ?

235. Почему в IV группе, как ни в какой другой, элементам свойственна амфотерность? Приведите факты, доказывающие металличность даже углерода и неметалличность свинца.

236. Оцените термодинамическую возможность получения германия из GeO_2 путем восстановления его магнием, водородом, алюминием при стандартных условиях: $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{GeO}_2) = 537,9$ кДж/моль; $\Delta S^0_{\text{обр}}(\text{GeO}_2) = 52,125$ Дж/(моль;К); $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1583,3$ кДж/моль; $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{MgO}) = -569,6$ кДж/моль; $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = -237,4$ кДж/моль.

237. Сравните свойства α - и β -оловяных кислот.

238. Через порошок кремния массой 5 г пропустили ток сероводорода при 1300 °С. При этом образовался дисульфид кремния SiS_2 . Какой газ и в каком объеме (н. у.) образовался при этом? Напишите уравнение реакции гидролиза SiS_2 .

239. Расположите соли KCN , KCNO , KCNS в ряд снижения рН их растворов (одинаковой молярной концентрации).

240. Почему кремний растворяется в смеси концентрированных HNO_3 и HF ? Идет ли растворение кремния в "царской водке"? Почему?

ТЕМА 7. ЭЛЕМЕНТЫ III A ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

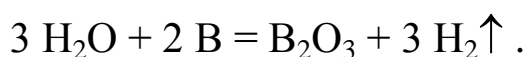
III A подгруппа включает элементы: бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Атомы элементов данной группы содержат во внешнем слое максимально по три электрона (ns^2np^1). Поэтому тенденция к дальнейшему присоединению электронов не может быть для них характерна. Напротив, *металлические* свойства бора и его аналогов должны быть выражены сильнее, чем у соответствующих элементов четвертой группы.

7.1. Бор

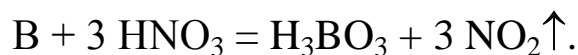
Бор бесцветен. Он имеет плотность $2,3 \text{ г/см}^3$, плавится при 2075 и кипит при 3700 °С.

В обычных условиях бор весьма инертен и взаимодействует лишь со фтором. При высоких температурах он соединяется не только с кислородом, хлором и бромом, но и с серой, азотом и углеродом. При очень сильном прокаливании бор вытесняет соответствующие свободные элементы даже из таких устойчивых оксидов, как P_2O_5 , CO_2 и SiO_2 , а также из оксидов многих металлов. В результате сплавления бора с некоторыми металлами образуются бориды, например MgB_2 .

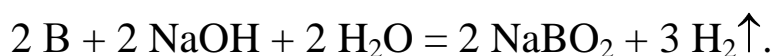
По отношению к воздуху и воде бор вполне устойчив. Взаимодействие его с водяным паром идёт лишь при температуре красного каления:



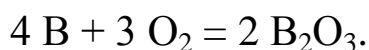
В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. Концентрированная азотная кислота постепенно окисляет его до борной кислоты:



По отношению к растворам щелочей кристаллический бор устойчив, аморфный медленно реагирует:



При нагревании на воздухе до 700 °С бор сгорает красноватым пламенем с образованием оксида бора (III):

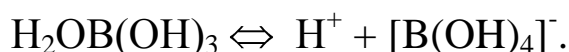


Оксида бора (III) представляет собой бесцветную стекловидную массу. На воздухе B_2O_3 притягивает влагу, а в воде растворяется с образованием борной кислоты:



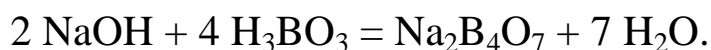
Борная (ортоборная) кислота представляет собой бесцветные кристаллы, сравнительно малорастворимые в воде. При нагревании она теряет воду и переходит сначала в *метаборную* кислоту (HBO_2), а затем в оксид. Растворение этих веществ в воде сопровождается обратным переходом в H_3BO_3 .

Борная кислота слабая, в водном растворе молекула борной кислоты образует донорно-акцепторную связь с одной молекулой воды и её первичная диссоциация идёт по схеме:

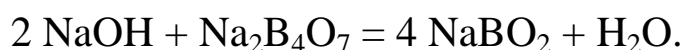


Соли борной кислоты (*бораты*) производятся обычно от различных полиборных кислот общей формулы $nB_2O_3 \cdot mH_2O$, чаще всего – тетраборной ($n = 2, m = 1$).

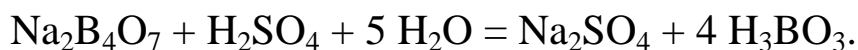
Тетрабораты образуются при нейтрализации H_3BO_3 щелочами, например, по схеме:



Избытком щёлочи они могут быть переведены в метабораты:



С другой стороны, при действии на тетрабораты (или метабораты) сильных кислот выделяется свободная ортоборная кислота:



В воде из боратов растворимы только соли наиболее активных одновалентных металлов. Вследствие гидролиза растворы их показывают сильнощелочную реакцию.

Важнейшим для практики боратом является натриевая соль тетраборной кислоты – *бура*. Она выделяется из раствора в виде бесцветных кристаллов состава $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, выветривающихся на воздухе и при обычных условиях малорастворимых в воде.

7.2. Алюминий

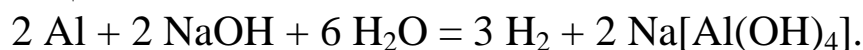
Алюминий представляет собой серебристо-белый металл с плотностью $2,7 \text{ г/см}^3$, плавящийся при 660 и кипящий при $2520 \text{ }^\circ\text{C}$. Он характеризуется большой тягучестью и высокой электропроводностью, составляющей приблизительно $0,6$ электропроводности меди.

На воздухе алюминий покрывается тончайшей, но очень плотной плёнкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. В связи с этим поверхность его обычно имеет не блестящий, а матовый вид.

При прокаливании мелко раздробленного алюминия он энергично сгорает на воздухе. Аналогично протекает и взаимодействие его с серой. С хлором и бромом соединение происходит уже при обычной температуре, с иодом - при нагревании. При очень высоких температурах алюминий непосредственно соединяется также с азотом и углеродом. Напротив, с водородом он не взаимодействует.

По отношению к воде алюминий практически вполне устойчив. Сильно разбавленные, а также очень концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 на алюминий почти не действуют, тогда как при средних концентрациях этих кислот он постепенно растворяется. По отношению к CH_3COOH и H_3PO_4 алюминий устойчив.

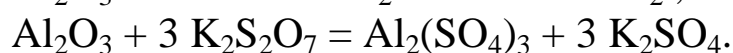
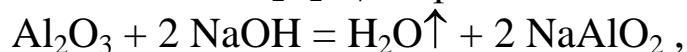
Алюминий легко растворим в сильных щелочах (NaOH , KOH) по реакции:



Довольно энергично разъедается он также раствором NH_4OH .

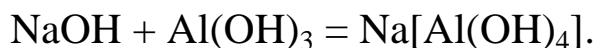
В ряду стандартных электродных потенциалов Al располагается между Mg и Zn . Во всех своих соединениях он трёхвалентен.

Оксид алюминия представляет собой белую очень тугоплавкую и нерастворимую в воде массу. Природный Al_2O_3 (минерал корунд), а также получаемый искусственно и затем сильно прокаленный, отличается большой твёрдостью и нерастворимостью в кислотах. В растворимое состояние оксид алюминия можно перевести сплавлением со щелочами или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ по реакциям:



Ввиду нерастворимости Al_2O_3 в воде отвечающий этому оксиду **гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$** может быть получен лишь косвенным путём (исходя из солей). Он представляет собой объёмистый студенистый осадок белого цвета, практически нерастворимый в воде, но легко рас-

творяющийся в кислотах и сильных щелочах. Гидроксид алюминия имеет, следовательно, амфотерный характер. Однако и основные, и особенно кислотные, его свойства выражены довольно слабо. При взаимодействии $\text{Al}(\text{OH})_3$ с сильными щелочами образуются соответствующие алюминаты, например, по схеме:



Вопросы для самоподготовки

1. Общая характеристика р-элементов III группы.
2. Нахождение в природе В, Al, Ga, Yn, Ta.
3. Физические свойства р-элементов III группы.
4. Применение простых веществ.
5. Характерные степени окисления р-элементов III группы.
6. Взаимодействие В, Al, Ga, Yn, Ta с простыми веществами, с водой, с кислотами, щелочами.
7. Взаимодействие В, Al, Ga, Yn, Ta с оксидами и солями.
8. Получение Al. Алюмотермия.
9. Соединения с металлами В, Al. Свойства. Применение.
10. Водородные соединения р-элементов III группы. Их структурные особенности. Получение, свойства, применение.
11. Кислородные соединения р-элементов III группы.
12. Корунд. Свойства и применение.
13. Гидроксиды В, Al, Ga, Yn, Ta. Их применение. Получение, структура, физические и химические свойства.
14. Соли р-элементов III группы.
15. Бура: структура, свойства, применение.

Контрольные задания

241. Бор массой 10 г обработали концентрированной HNO_3 . Выпал белый осадок. Определите массу полученного осадка.

242. Какое количество H_3BO_3 можно получить из 20 г бора при окислении его 65%-ным раствором HNO_3 , если последнего добавлено 50 мл ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$) и HNO_3 восстанавливается до NO .

243. Какой объем раствора NaOH с массовой долей 25% ($\rho=1,269 \text{ г/см}^3$) необходим для нейтрализации борной кислоты массой 0,5 кг? Определите массу образующейся соли.

244. Определите тепловой эффект реакции горения бора, если при сгорании бора массой 43,24 г выделилось 2508 кДж теплоты.

245. Алюминий массой 4 г прореагировал с КОН массой 8,3 г и H_2O массой 13,3 г. Определите массу образовавшейся соли и объем выделившегося водорода.

246. По стандартным энтальпиям образования рассчитайте тепловые эффекты сгорания в кислороде следующих веществ: B_2H_6 , B_4H_{10} и Si_2H_6 . ($\Delta H^0_{\text{обр}}$ соответственно равны 30,75 ; 82,98; 78,31 кДж/моль).

247. Сколько кг H_3BO_3 и какой объем 23 %-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho=1,25 \text{ г/см}^3$) необходимо затратить для получения 1 т буры ?

248. К насыщенному при 60°C раствору буры массой 88 г прилили 8% раствор соляной кислоты объемом 23 мл ($\rho=1,039 \text{ г/см}^3$) и оставили на сутки. Определите массу борной кислоты, выпавшей в осадок, если температура раствора понизилась до 10°C (растворимость данной соли при $60^\circ\text{C} = 17,50 \text{ г}$ в 100 г воды, а при $10^\circ\text{C} = 1,60 \text{ г}$ в 100 г воды).

249. Оцените возможность растворения алюминия в кислотах, воде, щелочах на основании значений стандартных электродных потенциалов полуреакций: $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$; $E^\circ = -2,35 \text{ В}$
 $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ $E^\circ = -1,663 \text{ В}$. Охарактеризуйте коррозионную устойчивость алюминия в этих средах и на воздухе.

250. При сплавлении 10 г карбоната калия с оксидом алюминия получена соль, содержащая 39,8% К, 27,55% Al, 32,65% и кислород. Определите формулу и массу полученного соединения.

251. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих амфотерные свойства оксидов и гидроксидов галлия (III) и индия (III).

252. При взаимодействии оксида алюминия массой 10,2 г с избытком углерода образовались 6,72 л CO и твердое кристаллическое вещество массой 7,2 г. Определите состав этого соединения и напишите уравнение реакции его получения.

253. Сравните кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида углерода (II) и оксида углерода (IV), исходя из строения их молекул. Приведите примеры. Напишите уравнения соответствующих реакций.

254. Допишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты, назовите все соединения $\text{Al} + \text{HNO}_3_{\text{конц.}} \rightarrow \text{Al} + \text{HNO}_3_{\text{разб.}} \rightarrow$

255. Нитриды бора. Получение, свойства. Боразон, боразол.

256. При сплавлении 10 г K_2CO_3 с Al_2O_3 получена соль, содержащая 39,8% К, 27,55% А1, 32,65% и кислород. Определите формулу и массу полученного соединения.

257. Химические свойства бора.

258. Оксиды бора и алюминия. Модификации. Получение. Применение. Физические и химические свойства.

259. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих амфотерные свойства оксидов и гидроксидов галлия (III) и индия (III).

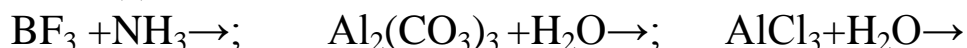
260. К насыщенному при 60 °С раствору буры массой 88 г прилили 8% раствор соляной кислоты объемом 23 мл ($\rho=1,039$ г/см³) и оставили на сутки. Определите массу борной кислоты, выпавшей в осадок, если температура раствора понизилась до 10 °С (растворимость данной соли при 60 °С = 17,50 г в 100 г воды, а при 10 °С = 1,60 г в 100 г воды).

261. Сколько килограммов борной кислоты и какой объем 23 %-го раствора Na_2CO_3 ($\rho=1,25$ г/см³) необходимо затратить для получения 1 т буры?

262. Оксобораты, их строение и свойства.

263. Алюминий массой 4 г прореагировал с КОН массой 8,3 г и водой массой 13,3 г. Определите массу образовавшейся соли и объем выделившегося водорода.

264. Допишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты, назовите все соединения:



265. Приведите примеры, иллюстрирующие склонность атомов бора и алюминия к комплексообразованию.

266. По стандартным энтальпиям образования рассчитайте тепловые эффекты сгорания в кислороде следующих веществ: B_2H_6 , B_4H_{10} и Si_2H_6 (назовите эти вещества, напишите графические формулы) ($\Delta H^0_{обр}$ соответственно равны 30,75 ; 82,98; 78,31 кДж/моль). Проанализируйте возможность использования этих веществ как топлива.

267. Охарактеризуйте соединение Al_2O_3 (название, свойства).

268. Охарактеризуйте соединение B_2O_3 (название, свойства).

269. Охарактеризуйте соединение H_3BO_3 (название, свойства).

270. Охарактеризуйте соединение $Al(OH)_3$ (название, свойства).

ТЕМА 8. ЭЛЕМЕНТЫ IIА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Вторая группа отличается от других одинаковостью структуры внешнего электронного слоя у атомов всех входящих в неё элементов – ns^2 . С другой стороны, второй снаружи слой, оставаясь законченным, у отдельных представителей различен. Обстоятельство это налагает свой отпечаток на свойства соответствующих атомов и ионов и обуславливает разделение следующих за магнием элементов на две подгруппы: кальция и цинка.

Наличие во внешнем слое всех рассматриваемых атомов только двух электронов говорит за отсутствие тенденции к их дальнейшему присоединению. Напротив, сравнительно легко должна происходить отдача электрона с образованием максимально двухвалентных положительных ионов.

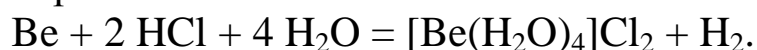
Подобно паре В–Si, бериллий в некоторых отношениях проявляет большое сходство со вторым элементом соседней группы – алюминием.

8.1. Бериллий

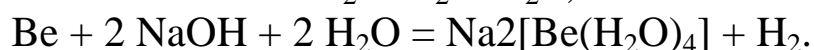
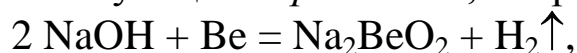
Бериллий представляет собой блестящий металл, на воздухе покрывающийся тонкой оксидной плёнкой, предающей ему матовый вид и предохраняющей от дальнейшего окисления. Он довольно твёрд (плотность $1,85 \text{ г/см}^3$) и хрупок, температура плавления равна 1283°C .

Ве наименее активен из элементов 2-й группы. При нагревании на воздухе сгорает с образованием оксида ВеО. Легко соединяется с галогенами, а при нагревании также с серой и азотом. Реакции сопровождаются большим выделением тепла. Вода на Ве не действует.

Бериллий легко растворим в разбавленных кислотах, не являющихся окислителями (HCl, H₂SO₄ и др.), но с HNO₃ реагирует только при нагревании.

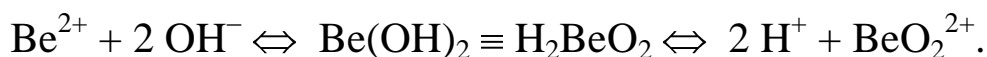


Растворы сильных щелочей растворяют бериллий (разбавленные при нагревании, а концентрированные уже на холоду) с образованием соответствующих *бериллатов*, например, по схеме:



Оксид бериллия представляет собой весьма тугоплавкий порошок. В кислотах он легко растворим. Оксид бериллия растворим также в сильных щелочах.

Белый **гидрооксид бериллия** очень малорастворим в воде. $\text{Be}(\text{OH})_2$ имеет амфотерный характер и диссоциирует по суммарной схеме:



Ввиду слабости кислотных свойств $\text{Be}(\text{OH})_2$ соли с анионом BeO_2^{2-} (*бериллаты*) в водном растворе очень сильно гидролизуются. Основные свойства $\text{Be}(\text{OH})_2$ выражены сильнее кислотных.

Большинство солей бериллия хорошо растворимо в воде. Присутствие иона Be^{2+} сообщает жидкости сладковатый вкус. Соли Be заметно гидролизуются водой уже при обычных температурах. Все соединения бериллия очень ядовиты.

8.2. Магний

Магний представляет собой серебристо-белый блестящий металл, на воздухе покрывающийся тонкой оксидной плёнкой, предающей ему матовый вид и предохраняющей от дальнейшего окисления. Магний значительно мягче и пластичнее бериллия (плотность = $1,74 \text{ г/см}^3$), температура плавления $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

При нагревании на воздухе Mg сгорает с образованием оксида MgO . Легко соединяется с галогенами, а при нагревании также с серой и азотом. Реакции сопровождаются большим выделением тепла.

С водородом непосредственно соединяется лишь при нагревании под давлением.

В компактном состоянии магний воспламеняется на воздухе около $650 \text{ }^\circ\text{C}$ и сгорает с выделением света.

Магний почти не взаимодействует с холодной водой, но медленно выделяет из неё водород при кипячении. Разбавленные кислоты легко растворяют Mg . Растворы сильных щелочей практически не действуют на Mg . В соединениях магний двухвалентен.

Оксид магния (MgO) представляет собой тугоплавкий порошок. В кислотах растворим тем труднее, чем сильнее он был предварительно прокален. При хранении на воздухе оксид магния постепенно поглощает влагу и CO_2 , переходя в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 .

Белый аморфный *гидроксид магния* малорастворим в воде. Растворенная часть $Mg(OH)_2$ диссоциирована по типу основания.

В соответствии со своим химическим характером гидроксид магния растворяется только в кислотах.

Большинство солей магния хорошо растворимо в воде. Присутствие иона Mg^{2+} сообщает жидкости горький вкус. Соли Mg и сильных кислот гидролизуются водой лишь при нагревании раствора.

8.3. Кальций, стронций, барий

Кальций, стронций, барий, радий носят название щелочноземельных металлов. Происхождение этого названия связано с тем, что их оксиды («земли» алхимиков) сообщают воде щелочную реакцию.

Кальций и его аналоги представляют собой ковкие серебристо-белые металлы. Из них сам кальций довольно тверд, стронций и особенно барий значительно мягче.

Кальций, стронций и барий энергично взаимодействуют с активными неметаллами уже при обычных условиях. С менее активными (такими, как азот, водород, углерод, кремний и др.) щелочноземельные металлы реагируют при более или менее сильном нагревании. Реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты. Активность взаимодействия в ряду Ca—Sr—Ba возрастает.

При нагревании щелочноземельные металлы взаимодействуют с другими металлами, образуя сплавы, в состав которых входят различные интерметаллические соединения.

Взаимодействие с водой, даже на холоде, сопровождается растворением, поскольку образуются при этом более или менее растворимые гидроксиды.

Активность взаимодействия с водой в ряду Ca—Sr—Ba заметно возрастает.

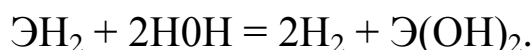
Вследствие высокой химической активности щелочноземельные металлы хранят под керосином в запаянных сосудах (кальций в плотно закрывающихся металлических банках).

Летучие соединения щелочноземельных металлов окрашивают пламя в характерные цвета: Ca – в оранжево-красный, Sr и Ra – в карминово-красный, Ba – в желтовато-зеленый. Этим пользуются при химических анализах для открытия рассматриваемых элементов.

На воздухе кальций и его аналоги покрываются пленкой, наряду с нормальными оксидами (ЭО) частично содержащей также пероксиды (ЭО₂) и нитриды (Э₃N₂).

В своих соединениях рассматриваемые элементы двухвалентны.

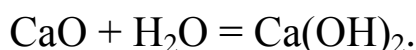
Особенно интересны гидриды ЭН₂, образующиеся при нагревании кальция и его аналогов в токе сухого водорода. Соединения эти имеют типичный ионный характер, причем анионом является отрицательно заряженный водород. Водой они энергично разлагаются по схеме:



Оксиды кальция и его аналогов (ЭО) представляют собой белые тугоплавкие вещества, энергично присоединяющие воду с образованием белых **гидрооксидов** Э(ОН)₂. Последние являются сильными основаниями, довольно хорошо растворимыми в воде.

По ряду Са—Sr—Ba основной характер гидрооксидов усиливается. Параллельно с этим быстро растет их растворимость.

Оксид кальция (негашеная известь, или «кипелка») и продукт взаимодействия с водой – Са(ОН)₂ (гашеная известь, или «пушонка») – находят широкое применение в строительном деле. С химической стороны «гашение» извести заключается в протекающем с выделением тепла присоединении к СаО воды по схеме



Гидрооксид кальция является наиболее дешевым и поэтому чаще всего используемым в технике сильным основанием.

Раствор Ва(ОН)₂ применяется для открытия СО₂.

При взаимодействии с кислотами оксиды и гидрооксиды щелочноземельных металлов легко образуют соответствующие соли, как правило, бесцветные. Из производных обычных минеральных кислот соли с анионами Cl, Br, I, NO₃ хорошо растворимы; напротив, с анионами F, SO₄²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻ малорастворимы в воде.

Вопросы для самоподготовки

1. Общая характеристика s-элементов II группы.
2. Нахождение в природе щелочноземельных металлов.
3. Способы получения простых веществ щелочноземельных металлов.

4. Структура, физические свойства щелочеземельных металлов.
5. Применение щелочеземельных металлов и их соединений.
6. Химическая активность s-металлов II группы.
7. Взаимодействие щелочеземельных металлов с водой, кислотами, щелочами и жидким аммиаком.
8. Пероксиды, гидриды щелочеземельных металлов.
9. Оксиды щелочноземельных металлов. Получение и свойства, зависимость химической активности оксидов от условий получения. Применение.
10. Гидроксиды щелочеземельных металлов. Получение и свойства, растворимость, применение.
11. Растворимость солей щелочноземельных металлов. Получение, свойства, применение.
12. Известняк, гипс.
13. Жесткость воды, ее устранение.

Контрольные задания

271. На нейтрализацию раствора карбоната и гидрокарбоната натрия потребовался раствор гидроксида натрия объемом 80 мл с концентрацией 1 моль/л. После упаривания нейтрализованного раствора выпал осадок $\text{Mg}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 16,09 г. Определите массовые доли (%) карбоната и гидрокарбоната в растворе.

272. Смесь карбонатов натрия и калия массой 7 г обработали серной кислотой, взятой в избытке. При этом выделилось 1,344 л (н.у.) газа. Определите массовые доли (%) карбонатов в исходной смеси.

273. Какой осадок начнет выпадать в первую очередь, если к раствору, содержащему ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , по каплям приливать раствор сульфата калия? Почему? Определите массу осадка сульфата кальция, если к 10 мл 0,2 н раствора хлорида кальция прилили 40 мл 2 н раствора сульфата калия.

274. После прохождения 1 м³ воздуха через раствор гидроксида бария образовалось 2,64 г осадка. Вычислите процентное содержание CO_2 в воздухе.

275. При обжиге 1 т известняка, содержащего 8% пустой породы, выделилось 120 м³ (н. у.) газа. Какую долю (%) от теоретически возможного составляет этот объем?

276. При растворении 0,5 г известняка в соляной кислоте получено 75 мл углекислого газа (23°C и $4,52 \cdot 10^4$ Па). Вычислите массовую долю (%) карбоната кальция в известняке.

277. Сколько тонн извести и углекислого газа дает ежесуточно известково-обжигательная печь, перерабатывающая за сутки 75 т известняка с содержанием 96% CaCO_3 , если расход угля, входящего в состав шихты, составляет 12 % от массы известняка?

278. Определите pH раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в котором концентрация ионов Mg^{2+} равна 0,02 моль/л.

279. Будет ли образовываться осадок CaSO_4 , если к раствору, содержащему 0,02 моль/л CaCl_2 , прибавить равный объем раствора, содержащего 0,2 моль/л серной кислоты ($\text{IP CaSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5}$).

280. Смесь гидрокарбонатов аммония, натрия и кальция массой 41,6 г прокалили; при этом масса смеси уменьшилась на 20,6 г. При действии на остаток раствором соляной кислоты получили газ объемом 4,48 л (н. у.). Определите массовую долю каждого компонента в смеси.

281. Сколько граммов Be растворится в 40 мл 10 % раствора гидроксида натрия?

282. pH насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 12,4. Вычислите концентрацию ионов кальция в растворе и произведение растворимости гидроксида кальция.

283. В воду высыпают кристаллический оксид магния. Насыщенный раствор MgO в воде имеет $\text{pH} = 10,05$. Объясните причину щелочной среды раствора. Напишите уравнения равновесий. Какие численные данные можно получить из величины pH насыщенного раствора?

284. При обжиге 1 т известняка, содержащего 4% пустой породы, выделилось 80 м^3 (н. у.) газа. Какую долю (%) от теоретически возможного составляет этот объем?

285. Сколько граммов Be растворится в 70 мл 20 % раствора гидроксида натрия?

286. Сколько граммов MgCO_3 выпадет в осадок, если к 200 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 прибавить избыток раствора соды?

287. Напишите ионное и молекулярное уравнения гидролиза $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и укажите реакцию среды раствора.

288. Вычислите объем воды, необходимый для растворения при 25°C 1 г BaSO_4 ($\text{IP} = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

289. Растворимость CaCO_3 при 35°C равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Чему равно произведение растворимости?

290. Определите массу образовавшегося осадка, если к 50 мл 3М раствора K_2CO_3 ($\rho=1,3$ г/мл) добавили 35,7 мл 17%-го раствора хлорида цинка ($\rho=1,12$ г/мл).

291. Какую массу $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100,0 мл 40% -го раствора H_2SO_4 ($\rho=1,3$ г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля серной кислоты равна 10%?

292. Растворы солей кадмия образуют со щелочами белый осадок гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а с сероводородом – желтый осадок сульфида кадмия CdS . Как объяснить, что раствор комплексной соли $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ образует осадок с сероводородом, но не дает осадка с щелочами?

293. рН насыщенного раствора CaCO_3 равен 9,3. О чем это говорит? Какие другие физико-химические данные можно получить из этой величины?

294. Определите энтальпию гидратации соды по реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, если при растворении безводной соды $\text{Na}_2\text{CO}_3_{\text{к}} = \text{Na}_2\text{CO}_3_{\text{р-р}}$ $\Delta H^\circ_1 = -25,1$ кДж и при растворении кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3_{\text{р-р}}$ $\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -288,9$ кДж.

295. рН раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 10,9. Вычислите концентрацию ионов кальция в растворе и произведение растворимости гидроксида кальция.

296. Карбонатную жесткость воды можно устранить добавлением гашеной извести, приведите все возможные реакции.

297. При обжиге 1 т известняка, содержащего 8% пустой породы, выделилось 120 м^3 (н. у.) газа. Какую долю (%) от теоретически возможного составляет этот объем?

298. В воду высыпают кристаллический оксид магния. Насыщенный раствор MgO в воде имеет рН= 10,15. Объясните причину щелочной среды раствора. Напишите уравнения равновесий. Какие численные данные можно получить из величины рН насыщенного раствора?

299. Охарактеризуйте соединение CaCO_3 (название, графическая формула, свойства).

300. Охарактеризуйте соединение $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (название, графическая формула, свойства).

ТЕМА 9. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Щелочными металлами называют элементы I A группы. На внешнем электронном уровне у них находится 1 электрон и этим определяются свойства щелочных металлов.

При отсутствии воздуха литий и его аналоги представляют собой серебристо-белые (за исключением желтоватого цезия) вещества с более или менее сильным металлическим блеском. Все щелочные металлы характеризуются небольшими плотностями, малой твёрдостью, низкими температурами плавления и кипения и хорошей электропроводностью. Их важнейшие константы приведены в таблице 3.

Благодаря малой плотности Li, Na и K всплывают на воде (Li – даже в керосине). Щелочные металлы легко режутся ножом.

По химическим свойствам щелочные металлы исключительно реакционноспособны. Активность их по направлению от лития к цезию обычно возрастает. Во всех своих соединениях они одновалентны. Располагаясь в крайней левой части ряда стандартных электродных потенциалов, они энергично взаимодействуют с водой по схеме

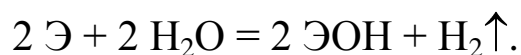


Таблица 3

Физические свойства щелочных металлов

Металл	Плотность, г/см ³	Твёрдость (алмаз = 10)	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
Li	0,53	0,6	180	1350
Na	0,97	0,5	98	900
K	0,86	0,4	63	776
Rb	1,53	0,3	39	686
Cs	1,87	0,2	29	670

В соприкосновении с воздухом свежие разрезы Na и K (в меньшей степени Li) тотчас покрываются рыхлой плёнкой продуктов окисления. Ввиду этого Na и K хранят обычно под керосином. Нагретые на воздухе Na и K легко загораются, а рубидий и цезий самовозгораются уже при обычной температуре.

При хранении металлического калия в соприкосновении с воздухом поверхность его постепенно покрывается более или менее толстым слоем пероксида.

При наличии следов влаги щелочные металлы воспламеняются в атмосфере хлора. Взаимодействие Cs, Rb и K с жидким бромом сопровождается сильным взрывом, тогда как Na и Li при обычных температурах реагируют только поверхностно. С иодом реакции протекают подобным же образом, но менее энергично. Во всех случаях взаимодействия с галогенами продуктом реакции является соответствующая соль (ЭГ).

Образование сульфида $\text{Э}_2\text{S}$ при растирании щелочного металла с порошком серы сопровождается взрывом. При нагревании в атмосфере водорода литий и его аналоги образуют гидриды ЭН, имеющие характер типичных солей, в которых отрицательным ионом является водород H^- . С азотом и углеродом непосредственно соединяется только литий. Образование его нитрида Li_3N медленно идет в атмосфере азота уже при обычных температурах. Напротив, карбид лития Li_2C_2 может быть получен из элементов лишь при нагревании.

При сгорании щелочных металлов в избытке кислорода образуются соединения следующего состава и цвета:



Из всех этих веществ нормальным оксидом является только Li_2O , а остальные представляют собой пероксидные соединения.

Нормальные оксиды щелочных металлов (за исключением Li_2O) могут быть получены только косвенным путем.

Оксид лития (Li_2O) взаимодействует с водой сравнительно медленно. Напротив, оксиды остальных щелочных металлов – энергично. Взаимодействие протекает по схеме



и сопровождается большим выделением тепла.

Гидроксиды ЭОН щелочных металлов представляют собой бесцветные, очень гигроскопичные вещества, разъедающие большинство соприкасающихся с ними материалов. Отсюда их иногда употребляемое в практике название – едкие щелочи. Все они сравнительно легкоплавки и летучи без разложения (кроме отщепляющей воду LiOH). В воде гидроксиды щелочных металлов хорошо

растворимы (хуже других – LiOH), причем почти нацело диссоциированы на ионы Э^+ и ОН^- . Так как эта диссоциация больше, чем у гидроксидов всех других металлов, они являются самыми сильными основаниями.

Вопросы для самоподготовки

1. Общая характеристика s-элементов I группы.
2. Нахождение в природе щелочных металлов.
3. Получение щелочных металлов.
4. Применение, щелочных металлов.
5. Физические свойства щелочных металлов.
6. Химические свойства щелочных металлов.
7. Взаимодействие щелочных металлов с кислородом.
8. Продукты взаимодействия с компонентами воздуха.
9. Хранение щелочных металлов.
10. Приведите примеры реакций, иллюстрирующих большую химическую активность щелочных металлов.
11. Получение и физические свойства оксидов и гидроксидов щелочных металлов, взаимодействие оксидов с водой, водородом.
12. Структура гидроксидов щелочных металлов, химические свойства, действие на металлы.
13. Соли щелочных металлов. Их получение. Растворимость, применение.
14. Техника безопасности работы с щелочными металлами.

Контрольные задания

301. Упарили вдвое (по объему) 2 л 10%-го раствора хлорида натрия ($\rho=1,07$ г/мл). Определите нормальную концентрацию полученного раствора.

302. Как изменится pH воды, если к 10 л ее добавить 0,01 моль NaOH?

303. Определите концентрацию гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 8.

304. К 40,3 мл 37,8%-го раствора азотной кислоты ($\rho=1,24$ г/мл) осторожно прибавлен 33,6%-й раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает при охлаждении раствора

до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 11,6%.

305. Для нейтрализации 30 мл 0,1н. раствора КОН потребовалось 12мл HCl. Какова нормальность кислоты?

306. Какой объем 10% серной кислоты ($\rho=1,07$ г/мл) потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8 г NaOH?

307. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения: $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$?

308. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$?

309. Дайте краткую характеристику свойств пероксида натрия и надпероксида калия: а) термическое разложение; б) взаимодействие с водой; в) взаимодействие с кислотами и оксидом углерода (IV); г) окислительно-восстановительные свойства. Приведите примеры практического применения этих соединений.

310. По какому характеру связей гидриды щелочных металлов называют солеобразными? Как их получают и какие свойства для них характерны?

311. С каким элементом II группы периодической системы проявляет сходство литий, в чем оно выражается? Что является причиной такой аналогии?

312. Какие соединения называют: каустической содой, кристаллической содой, кальцинированной содой, пищевой содой и поташем? Как получают их в промышленности?

313. Почему при прокаливании карбоната натрия обычно выделяется некоторое количество CO_2 ? Как из Na_2CO_3 , содержащего примесь NaHCO_3 , получить чистый карбонат?

314. Найдите массу гидроксида натрия, полученного электролизом хлорида натрия, взятого массой 1 т и содержащего 10% примесей. Выход по току составил 90%.

315. Электролизом раствора хлорида натрия при силе тока 1050 А за 12 ч был выделен хлор объемом 4,48 м³ (н.у.). Найдите массу полученного при этом гидроксида натрия, если выход по току на аноде и катоде составляет одну и ту же величину.

316. Какой массы потребуется карбонат натрия для нейтрализации 2-молярного раствора серной кислоты объемом 100 мл?

317. Какой объем 2-молярного раствора соды потребуется для полной нейтрализации ортофосфорной кислоты, содержащейся в ее 3-молярном растворе объемом 200 мл.

318. Закончите уравнения реакций: $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$

319. Закончите уравнения реакций: $\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow$; $\text{NaOH} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$

320. Закончите уравнения реакций: $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$

321. Закончите уравнения реакций: $\text{LiH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$; $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow$

322. Закончите уравнения реакций: $\text{LiH} + \text{HBr} \rightarrow$; $\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

323. Закончите уравнения реакций: $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow$; $\text{KOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4$

324. Закончите уравнения реакций: $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow$; $\text{KOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$

325. Закончите уравнения реакций: $\text{NaOH} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow$; $\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$

326. Закончите уравнения реакций: $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$; $\text{KO}_2 + \text{CO} \rightarrow$

327. После реакции между пероксидом натрия и водой общий объем раствора составил 750 мл; 10 мл полученного раствора потребовалось для нейтрализации 15 мл 0,2 н HCl. Сколько граммов Na_2O_2 израсходовано на реакцию с водой?

328. При электролизе водного раствора хлорида натрия в течение 6 ч при силе тока 1000 А получено 70 л 10,6%-го раствора NaOH ($\rho = 1,12$). Вычислите КПД тока.

329. Плотность 10,85%-го раствора Na_2CO_3 составляет 1,1161. Вычислите процентное содержание кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в растворе. Сколько килограммов безводной и кристаллической соды можно получить из 1 м³ указанного раствора?

330. Какой объем CO_2 (27 °С и 81 кПа) получится при нагревании 1,4 т NaHCO_3 ? Сколько тонн кальцинированной соды получится при этом?

ТЕМА 10. ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, D-МЕТАЛЛЫ

Химические свойства элементов побочных подгрупп (их называют также переходными элементами) связаны с особенностями строения их атомов.

В атомах элементов подгрупп III В, IV В, VB, VI В, VII В, VIII В, IB, II В идет последовательное заполнение электронами предвнешней d-орбитали (табл. 4).

Таблица 4

Структура электронных оболочек атомов d-металлов

^{21}Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	^{26}Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
^{22}Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	^{27}Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
^{23}V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	^{28}Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
^{24}Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	^{29}Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
^{25}Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	^{30}Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

Особенности химических и физических свойств d-элементов объясняются следующими факторами:

1) В образовании химической связи могут участвовать электроны 9 орбиталей (одной s, трех p, пяти d). Количество электронов на внешнем электронном уровне меньше количества орбиталей. Поэтому энергетически выгоднее электроны отдать и образовать устойчивую электронную оболочку предыдущего инертного газа, чем принять электроны. Таким образом, все d-элементы являются металлами.

2) Большое количество валентных электронов приводит к тому, что почти все d-металлы проявляют переменные степени окисления. Практически для всех характерна степень окисления +2. Высшая степень окисления соответствует номеру группы за исключением элементов VII В группы (только Os и Ru проявляют высшую степень окисления +8).

3) В отличие от элементов главных подгрупп, устойчивость соединений d-металлов в высшей степени окисления возрастает.

4) Для d-металлов и их соединений очень характерны окислительно-восстановительные реакции.

5) У каждого d-металла есть соединения с различными кислотно-основными свойствами.

6) Наличие в атоме d-орбиталей приводит к тому, что элементы побочных подгрупп способны быть комплексообразователями. Химия d-металлов – это во многом химия комплексных соединений.

7) Заполнение предвнешних орбиталей, при неизменности внутренних, приводит в близости химических свойств. Особенно близки свойства у элементов одной подгруппы 5 и 6 периода (Zr – Hf; Nb – Ta; Mo – W). Эти элементы называют шринк-аналогами или «близнецами». Еще большее сходство обнаруживается у f-элементов – лантаноидов и актиноидов.

Для атомов переходных элементов отмечаются две тенденции, определяющие их химические свойства. С одной стороны, заполняющиеся внутренние d- и f-орбитали по мере увеличения количества электронов на них способствуют экранированию внешних s-электронов, и они должны проще «уходить» из атома, то есть быть менее связанными с ядром. С другой стороны, заполнение d и f-орбиталей приводит к уменьшению радиуса атома (d- и f-сжатие) и увеличению связи внешних электронов с ядром.

Все переходные элементы делят на три ряда: I ряд – Sc – Zn, II ряд – Y – Cd, III ряд – La – Hg. Элементы II и III вследствие f-сжатия близки по своим свойствам.

Наиболее устойчивыми электронными оболочками являются нацело или наполовину заполненные оболочки, для d-металлов наиболее устойчивыми будут d^5 и d^{10} . Из-за этого d-металлы проявляют вторичную периодичность, например, для элементов с оболочками d^1 - d^5 наиболее устойчивы высшие степени окисления, для элементов с оболочками d^6 - d^{10} наиболее устойчивы низшие степени окисления.

10.1. Элементы VB подгруппы. Хром, молибден, вольфрам

В компактном виде элементы подгруппы хрома представляют собой серовато-белые блестящие металлы. Их важнейшие константы сопоставлены в таблице 5.

Таблица 5

Физические свойства хрома, вольфрама и молибдена

Свойства	Cr	Mo	W
Плотность, г/см ³	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °С	1875	2615	3387
Температура кипения, °С	2570	4830	5370

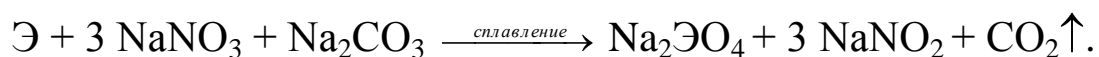
Очень чистые металлы хорошо поддаются механической обработке, но уже следы примесей сообщают им твёрдость и хрупкость. По отношению к воздуху и воде Cr, Mo и W при обычных условиях вполне устойчивы.

В обычных условиях все три металла заметно взаимодействуют лишь с фтором, но при достаточном нагревании более или менее энергично соединяются и с другими типичными неметаллами. Общим для них является отсутствие химического взаимодействия с водородом.

В ряду напряжений хром располагается между Zn и Fe; между тем, на холоде внесенный в HCl металл начинает растворяться не сразу. Обусловлено это наличием на его поверхности тончайшего, но очень плотного слоя химически малоактивного оксида (Cr₂O₃), препятствующего взаимодействию металла с кислотой. Оксид этот растворяется в HCl при нагревании и может быть удалён также простым соскабливанием погружённой в жидкость поверхности. Однако на воздухе к хрому возвращается его пассивность. С образованием подобной защитной пленки связана и пассивность хрома по отношению к азотной кислоте и другим окислителям. Пассивирование под действием окислителей довольно характерно также для молибдена и вольфрама. При температуре красного каления Cr, Mo и W взаимодействуют с водяным паром, вытесняя водород.

При переходе в подгруппе сверху вниз (Cr→Mo→W) химическая активность металлов уменьшается. Особенно наглядно сказывается это на их отношении к кислотам. Хром растворим в разбавленных HCl и H₂SO₄. На молибден они не действуют, но в горячей крепкой H₂SO₄ металл этот растворяется. Вольфрам устойчив по отношению ко всем обычным кислотам и их смесям (кроме HF + HNO₃).

Перевод молибдена и вольфрама в растворимое соединение осуществляется путем сплавления с селитрой и содой по схеме



Для элементов подгруппы хрома известны соединения, отвечающие различным валентностям, вплоть до VI.

Наиболее характерны для элементов подгруппы хрома те производные, в которых они шестивалентны. При прокаливании металлов на воздухе образуются бесцветный MoO₃ и светло-желтый WO₃. Темно-красный CrO₃ может быть получен только косвенным путем. Все эти оксиды при обычных условиях – твердые вещества.

Будучи типичным кислотным ангидридом, CrO₃ растворяется в воде с образованием характеризующейся средней силой *хромовой*

кислоты H_2CrO_4 . Хромовый ангидрид ядовит и является очень сильным окислителем. Уже выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ он начинает разлагаться:



Напротив, MoO_3 и WO_3 около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ испаряются без разложения.

Растворимость MoO_3 и WO_3 в воде очень мала. В растворах щелочей они растворяются с образованием солей молибденовой и вольфрамовой кислот.

Молибденовая кислота и вольфрамовая кислота представляют собой почти нерастворимые порошки белого (H_2MoO_4) или желтого (H_2WO_4) цвета. При нагревании обе кислоты легко отщепляют воду и переходят в соответствующие оксиды.

Вольфрамовая кислота известна в двух формах – белой и желтой. Первая осаждается при взаимодействии растворов солей – **вольфраматов** с разбавленными сильными кислотами на холоду, вторая – с более крепкими сильными кислотами при нагревании.

По ряду Cr–Mo–W сила кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ уменьшается.

Большинство солей высших кислот хрома, молибдена и вольфрама малорастворимы в воде. Из производных чаще встречающихся металлов хорошо растворимы: хроматы – лишь Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , молибдаты и вольфраматы – только Na^+ и K^+ . Хромовокислые соли окрашены, как правило, в светло-желтый цвет иона CrO_4^{2-} , молибденово – и вольфрамовокислые бесцветны.

Кроме кислот типа $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ для хрома и его аналогов существуют также кислоты, отвечающие общей формуле $\text{H}_2\text{Э}_2\text{O}_7$. Наибольшее значение из них имеет двуххромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Сама она известна только в растворе, но ее соли (**бихроматы**) являются наиболее обычными хромовыми препаратами и исходными продуктами для получения остальных соединений этого элемента.

Прокаливание безводного $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается его термическим разложением по уравнению



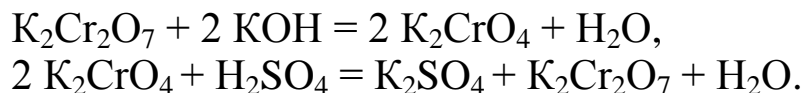
Хромовая кислота значительно слабее двуххромовой.

Подобно самому иону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, большинство бихроматов имеет красно-оранжевую окраску. Растворимость их в общем выше, чем соответствующих хроматов.

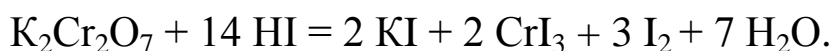
Растворы бихроматов показывают кислую реакцию, обусловленную тем, что ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ реагирует с водой по схеме



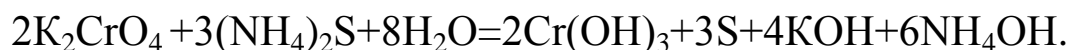
Как видно из уравнения, прибавление к раствору кислот (ионов H^+) должно смещать равновесие влево, а прибавление щелочей (ионов OH^-) – вправо. В соответствии с этим из бихроматов легко получить хроматы и наоборот, например, по реакциям:



Соли хромовых кислот в кислой среде являются сильными окислителями (Cr^{+4} восстанавливается до Cr^{+3}). Например, ими уже на холоде окисляется HI , а при нагревании – HBr и даже HCl . Реакции идут по схеме

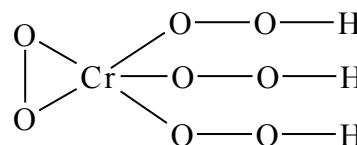
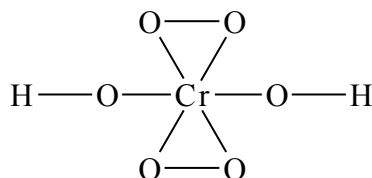
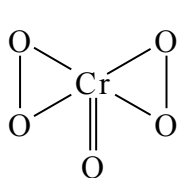


Действием очень сильных восстановителей производные Cr^{+6} могут быть восстановлены в нейтральной и даже слабощелочной среде. Так, например, при нагревании идёт важная для аналитической химии реакция с сульфидом аммония:



В противоположность хрому, шестивалентные Mo и W даже в кислой среде могут быть восстановлены только сильными восстановителями. В частности, при действии водорода в момент выделения на растворы соответствующих солей последовательно образуются различно окрашенные соединения низших степеней окисления.

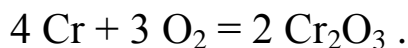
Для всех элементов подгруппы хрома характерно образование при взаимодействии с H_2O_2 пероксидных соединений. Сам хром помимо синего пероксида CrO_5 (образующегося в кислой среде по уравнению $H_2CrO_4 + 2 H_2O_2 = 3 H_2O + CrO_5$) даёт соли надкислот H_2CrO_6 и H_2CrO_8 .



Соли первой из них обычно окрашены в синий, соли второй — в красный цвет. В зависимости от условий образуются те или другие. В водном растворе все пероксидные соединения хрома неустойчивы и быстро разлагаются с выделением кислорода и образованием ионов CrO_2^- (в щелочной среде) или Cr^{3+} (в кислой).

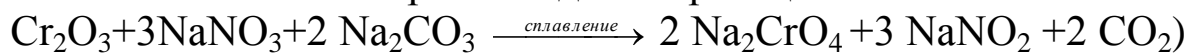
Из производных Cr, Mo и W в низших валентностях практически важнее других соединения трёхвалентного хрома.

Оксид хрома (III) (Cr_2O_3) легко образуется при прокаливании порошка металлического хрома на воздухе:

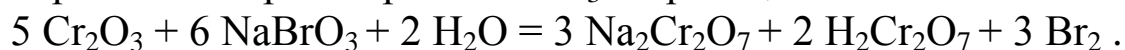


Он представляет собой очень тугоплавкое тёмно-зелёное вещество, нерастворимое не только в воде, но и в кислотах. Благодаря своей интенсивной окраске и большой устойчивости к атмосферным влияниям оксид хрома (III) служит прекрасным материалом для изготовления масляных красок (“хромовая зелень”).

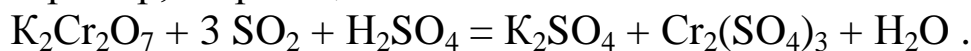
Оксид хрома может быть переведен в растворимое соединение также сплавлением с селитрой и содой по реакции:



или нагреванием с раствором NaBrO_3 по реакции:

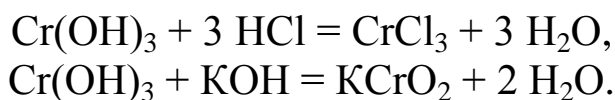


Как Cr_2O_3 , так и отвечающие ей соли обычно получают не из металла, а путем восстановления производных шестивалентного хрома, например, по реакции:

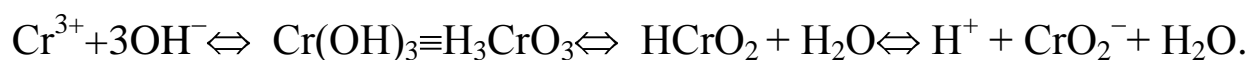


Из солей хрома (III) наиболее интересны *хромовые квасцы* – тёмно-фиолетовое кристаллическое соединение состава $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Действием NH_4OH на раствор $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ может быть получен серо-синий осадок малорастворимого в воде *гидроксида хрома (III)* $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$. Последний имеет ясно выраженный амфотерный характер. С кислотами он дает соли трёхвалентного хрома, а при действии сильных щелочей – соли *хромистой кислоты* HCrO_2 , с анионом CrO_2^- , называемые *хромитами*. Например:



Таким образом, для растворённой части гидроксида хрома одновременно имеют место следующие равновесия:



При добавлении кислот (H^+) эти равновесия смещаются влево, при добавлении щелочей (OH^-) – вправо.

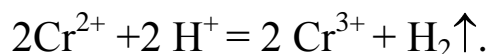
Сама по себе электролитическая диссоциация $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и по тому и по другому направлению невелика, так как и основные, и особенно кислотные свойства гидроксида хрома выражены довольно слабо. Поэтому соли трехвалентного хрома подвергаются в растворах значительному гидролизу, а растворимые хромиты при отсутствии достаточного избытка щелочи гидролизуются практически нацело.

Большинство солей хрома (III) хорошо растворимо в воде. С химической стороны эти соли интересны тем, что цвет их растворов меняется в зависимости от условий (температуры раствора, его концентрации, кислотности и т. д.) от зелёного до фиолетового. В частности, на холоде обычно наблюдается сине-фиолетовая окраска, а при нагревании – зелёная. Такое изменение окраски связано с различной гидратацией иона Cr^{3+} .

В противоположность хромуму, для Мо и W трехвалентное состояние не характерно, и из относящихся сюда соединений известны лишь немногие. При нагревании MoCl_5 до $250\text{ }^\circ\text{C}$ в токе водорода образуется MoCl_3 , представляющий собой тёмно-красное кристаллическое вещество, нерастворимое не только в воде, но и в соляной кислоте. Аналогичные по составу чёрные бромид и иодид могут быть получены прямым синтезом из элементов, а желтоватый фторид – взаимодействием MoF_5 с молибденом при нагревании.

Отвечающий двухвалентному хромуму *хлорид хрома (II)* CrCl_2 образуется при взаимодействии металла с соляной кислотой в атмосфере водорода. Он может быть также получен прокаливанием металлического хрома в струе газообразного HCl или восстановлением CrCl_3 водородом при температурах около $600\text{ }^\circ\text{C}$. Безводный CrCl_2 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, очень гигроскопичное и растворяющееся в воде с голубым окрашиванием раствора. Из последнего хлористый хром может быть выделен в виде синего кристаллогидрата $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который выше $38\text{ }^\circ\text{C}$ постепенно превращается в изомерную зелёную форму, а при $51\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в голубой гидроксид хрома (III).

Ион Cr^{2+} является настолько сильным восстановителем, что способен вытеснить водород из воды по схеме



Кислородом воздуха он легко окисляется. Ввиду этого солянокислый раствор CrCl_2 иногда применяют для поглощения кислорода; реакция идет по уравнению



10.3. Элементы I В группы периодической системы

В элементарном состоянии Cu , Ag и Au представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Все три металла характеризуются значительными плотностями, довольно высокими температурами плавления и сравнительно малой твердостью. Их тягучесть и ковкость исключительно велики. Из любого металла можно вытянуть проволоку диаметром в 0,001 мм, а путемковки или прокатки Au получают «золотую фольгу» толщиной до 100 нм. Они имеют в отраженном свете желтый, а в проходящем — зеленый цвет. По электро- и теплопроводности элементы подгруппы меди превосходят все остальные металлы.

Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Au}$ быстро уменьшается. Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой гидроксокарбонатов. С кислородом под обычным давлением непосредственно соединяется только медь (при нагревании), с серой — уже не только Cu , но и Ag . С водородом, азотом и углеродом Cu , Ag и Au не реагируют даже при высоких температурах.

Значительно легче, чем с другими элементами, идет взаимодействие меди и ее аналогов со свободными хлором, бромом и иодом. Медь и серебро медленно соединяются с ними уже при обычной температуре. Золото подобным же образом относится к бромю, но с сухим хлором и иодом реагирует только при нагревании. В водном растворе хлора золото растворяется легко. При этих условиях реакция взаимодействия медленнее всего протекает у серебра из-за образования на его поверхности слоя труднорастворимого AgCl .

В ряду стандартных электродных потенциалов все три элемента располагаются правее водорода, причем медь стоит почти рядом с ним, а золото — дальше всех остальных металлов. Поэтому в растворах таких кислот, как HCl , H_2SO_4 , при отсутствии окислителей не растворяется даже медь.

В кислотах, одновременно являющихся окислителями (HNO_3 , горячая концентрированная H_2SO_4), Cu и Ag растворяются легко:



Золото с азотной кислотой не взаимодействует, растворяется в горячей безводной H_2SeO_4 . Хорошо растворяет его и «царская водка». Лучшим растворителем Au является насыщенная хлором соляная кислота, взаимодействующая с золотом по уравнению



По отношению к сильным щелочам элементы подгруппы меди устойчивы.

В своих соединениях серебро главным образом одновалентно. Напротив, Cu и Au образуют по два довольно хорошо изученных ряда производных: Cu – одно- и двухвалентного, Au – одно- и трехвалентного элемента. Более устойчивы и практически важны в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота. Растворимые соединения Cu, Ag и Au ядовиты.

Наиболее характерной особенностью большинства соединений рассматриваемых элементов является легкость восстановления их до металлов. В соответствии с положением в ряду напряжений легче всего восстанавливаются производные Au, труднее всего – Cu.

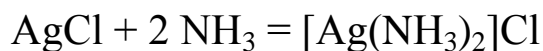
Другой весьма характерной чертой является их склонность к комплексообразованию.

Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}$ окрашены в характерные цвета: Cu_2O – красный, Ag_2O – темно-бурый, Au_2O – серо-фиолетовый. В воде монооксиды почти нерастворимы и присоединяют ее с образованием гидроксидов ЭОН лишь незначительно. Наоборот, образующиеся при действии щелочей на соли одновалентных Cu, Ag и Au осадки гидроксидов легко отщепляют воду, частично переходя в соответствующие монооксиды.

Гидроксиды ЭОН являются основаниями средней силы. С другой стороны, все рассматриваемые монооксиды несколько растворимы в крепких растворах щелочей, что указывает на наличие у них признаков амфотерности. Однако кислотная функция ЭОН выражена несравненно слабее основной, и соответствующие ей соли не выделены.

В противоположность производным щелочных металлов многие соли с катионами Cu^+ , Ag^+ и Au^+ окрашены даже при наличии в молекуле бесцветного аниона. Особенно это относится к производным Au^+ , для которых характерен желтый цвет. В воде соли Cu^+ и Au^+ почти нерастворимы, причем во влажном состоянии и те и другие неустойчивы.

С рядом молекул и ионов (NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.) одновалентные Cu , Ag и Au образуют комплексные соединения. Так как последние большей частью хорошо растворимы, их образование влечет за собой растворение многих нерастворимых в воде исходных солей. Например, вследствие комплексообразования



нерастворимый в воде хлорид серебра растворяется в NH_4OH . У производных Cu^+ и Ag^+ комплексообразование часто сопровождается повышением устойчивости.

Из солей, в которых элементы подгруппы меди двухвалентны, хорошо изучены и имеют практическое значение только производные самой меди. Ее черный оксид (CuO) иногда встречается в природе и легко может быть получен прокаливанием Cu на воздухе. В воде она нерастворима, а в кислотах растворяется, образуя соответствующие соли.

Отвечающий оксиду меди гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ выделяется в виде голубого осадка при действии избытка щелочи на растворы солей Cu^{2+} . В воде она почти нерастворима, а при нагревании легко переходит в CuO . Переход этот происходит даже при кипячении содержащей $\text{Cu}(\text{OH})_2$ жидкости.

Для гидроксида меди характерны довольно слабо выраженные основные свойства. С кислотами он дает соли, большинство которых образует кристаллогидраты и хорошо растворимо в воде. В достаточно разбавленных растворах цвет всех солей двухвалентной меди с бесцветными анионами сине-голубой. Напротив, окраска твердых солей Cu^{2+} различна.

Из солей трехвалентных элементов подгруппы меди хорошо изучены только производные Au . Обычным исходным продуктом для их получения служит коричнево-красное хлорное золото (AuCl_3), которое образуется действием избытка хлора на порошок Au при температуре около 200°C .

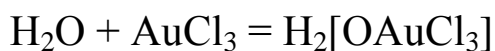
Оксид золота (III) (Au_2O_3) может быть получен только косвенным путем. Он представляет собой нерастворимый в воде коричневый порошок, легко отщепляющий кислород при нагревании.

Красно-бурый гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок при действии сильных щелочей на крепкий раствор AuCl_3 . Он амфотерен, причем кислотная функция выражена сильнее основной.

Соли $\text{Au}(\text{OH})_3$ с основаниями – *аураты* – образуются при его растворении в сильных щелочах и производятся от комплексной кислоты $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$. Соли, отвечающие основной функции $\text{Au}(\text{OH})_3$,

могут быть получены его растворением в сильных кислотах. Большинство производных трехвалентного золота окрашено чаще всего в цвета желтых оттенков.

Характерной особенностью Au^{3+} является склонность к образованию комплексных анионов. Например, при взаимодействии AuCl_3 с водой по схеме



получается коричнево-красный раствор аквакислоты, дающей с ионами Ag^+ желтый осадок труднорастворимой серебряной соли – $\text{Ag}_2[\text{O}Au\text{Cl}_3]$.

Наиболее обычным соединением трехвалентного золота является *золотохлороводородная кислота*, выделяющаяся в виде кристаллогидрата $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при упаривании раствора золота в насыщенной хлором соляной кислоте. Из ее солей наиболее важен желтый хлораурат натрия – $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («золотая соль»). Как сама кислота, так и многие ее соли хорошо растворимы не только в воде, но и в некоторых органических растворителях (спирт, эфир). Очень малой растворимостью хлораурата цезия пользуются иногда для открытия этого элемента.

Вопросы для самоподготовки

1. Общие свойства металлов, их расположение в таблице Менделеева. Твердость и пластичность металлов. Закономерности изменения значений температур плавления d- и f-металлов в подгруппах и периодах.

2. Электропроводность и теплопроводность металлов. Сплавы, общая характеристика. Примеры сплавов на основе d-элементов. Сплавы на основе железа. Свойства и применение. Техническая классификация металлов, классификация по металлическим свойствам и по химической активности.

3. Распространенность d-элементов в природе. Форма нахождения и способы получения простых веществ. Использование d-металлов в народном хозяйстве.

4. Общая характеристика d-металлов, электронная конфигурация их атомов. Характерные степени окисления. Изменения радиусов атомов и энергий ионизации в декадах и подгруппах.

5. Химическая активность d-элементов. Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами.

6. Взаимодействие d-металлов с простыми веществами. Зависимость активности от степени дисперсности вещества. Коррозия металлов.

7. Оксиды, гидроксиды и соли d-элементов. Их получение, физические свойства, применение. Изменение кислотно-основных свойств в декадах, подгруппах и в зависимости от степени окисления d-элемента. Гидролиз солей. Окислительно-восстановительная активность соединений d-элементов.

8. Комплексные соединения d-элементов. Получение. Применение. Координационные числа. Зависимость устойчивости комплексных соединений от положения d-элемента в таблице Менделеева, от природы лиганда и заряда иона. Цвет комплексов.

Контрольные задания

331. Химические свойства хрома.

332. Сравните свойства элементов подгруппы титана со свойствами элементов IV A подгруппы.

333. Как изменяется устойчивость к окислению в ряду Fe (II) –Co (II) – Ni (II)? Приведите примеры.

334. Химические свойства соединений меди.

335. Сравните свойства элементов подгруппы ванадия со свойствами элементов V A подгруппы.

336. Химические свойства соединений хрома (VI).

337. Сравните свойства элементов подгруппы ванадия со свойствами элементов подгруппы титана.

338. Химические свойства кадмия и его соединений.

339. Сравните свойства элементов подгруппы хрома со свойствами элементов подгруппы марганца.

340. Как изменяется окислительная способность в ряду Fe (III) –Co (III) – Ni (III)? Приведите примеры.

341. Химические свойства кобальта и его соединений.

342. Сравните свойства элементов подгруппы цинка со свойствами элементов II A подгруппы.

343. Химические свойства никеля и его соединений.

344. Химические свойства соединений марганца.

345. Сравните свойства элементов подгруппы титана со свойствами элементов V A подгруппы.

346. Химические свойства марганца.

347. Сравните свойства элементов подгруппы меди со свойствами элементов I A подгруппы.

348. Химические свойства ртути и её соединений.

349. Сравните свойства элементов триады железа со свойствами платиновых элементов.

350. Химические свойства цинка и его соединений.

351. Сравните свойства элементов подгруппы марганца со свойствами элементов VII A подгруппы.

352. Химические свойства золота и его соединений.

353. Химические свойства соединений серебра.

354. Сравните свойства элементов подгруппы скандия со свойствами элементов IIIA подгруппы.

355. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов титана, циркония, гафния в степени окисления+4? Приведите примеры.

356. Свойства платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

357. Свойства соединений VII B группы.

358. Свойства лантаноидов.

359. Химические свойства титана, циркония и гафния.

360. Химические свойства соединений золота.

361. Сколько граммов бихромата калия и сколько миллилитров 39%-го раствора HCl ($\rho=1,2$ г/мл) следует взять, чтобы с помощью выделяющегося хлора окислить 0,1 моль FeCl₂ до FeCl₃.

362. Для определения содержания серебра в серебряной монете кусочек ее массой 0,3 г растворили в HNO₃, и осадили из полученного раствора хлорид серебра при помощи HCl. Масса осадка после промывания и высушивания оказалась равной 0,199 г. Рассчитайте, сколько процентов серебра содержала монета.

363. Какой объем 2 М раствора NaOH потребуется для полного растворения 9,9 г гидроксида хрома (III)?

364. Какой объем хлора (при температуре 17⁰С и давлении 959,8 кПа) выделится при взаимодействии HCl_(к) с 1 кг MnO₂?

365. Какая масса кристаллогидрата состава CuSO₄ · 5H₂O (кр) требуется для приготовления 100 л 1,5%-го раствора? Плотность 1,5%-го раствора CuSO₄ равна 1014 г/л.

366. Какая из солей в наибольшей степени гидролизуется в растворе, напишите уравнение реакции гидролиза: ScCl₃; YCl₃; LaCl₃.

367. Взаимодействие минерала магнетита (Fe₃O₄) с монооксидом углерода CO приводит к получению Fe и выделению углекислого газа CO₂. В результате реакции было выделено 65,3 кг железа. Рассчитайте практический выход железа, если масса исходного магнети-

та составляла 110 кг. Определите объем (при 400 К и давлении 1,5 атм.) полученного газа.

368. Разбитый термометр, в котором было 20,5 г ртути, выбросили в пруд. Прошло 4 месяца, и вследствие сложных биохимических процессов около 5% этого опасного металла перешло в раствор нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Определите количество и массу катионов ртути(II) в пруду. Определите, представляет ли опасность прудовая вода, если объем воды в пруду 80 м^3 , а санитарная норма предусматривает содержание не более чем $0,01 \text{ г Hg}^{2+}$ в 1 м^3 .

369. Выпадет ли осадок, если смешать растворы K_2CrO_4 и BaCl_2 равных объемов и равной концентрации ($0,1 \text{ моль/л}$), если ПР (BaCl_2) равно $1 \cdot 10^{-10}$?

370. Будет ли вредна для здоровья питьевая вода, если в ней содержится: а) $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л Fe}(\text{NO}_3)_3$; б) $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л Ni}(\text{NO}_3)_3$; в) $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л Cr}(\text{NO}_3)_3$? Для питьевой воды санитарными нормами допускается содержание железа(II), равное $0,2 \text{ г/м}^3$; никеля(II) – $0,1 \text{ г/м}^3$; хрома(III) – $0,05 \text{ г/м}^3$.

371. Какой объем воздуха, в котором содержится 21% кислорода, расходуется при получении Zn массой 260 кг из цинковой обманки массой 1 т? Чему равна массовая доля ZnS в используемой руде?

372. Вычислить массу осадка и раствора над ним, полученного при сливании $0,5 \text{ л } 0,001 \text{ М}$ раствора нитрата серебра и $1,5 \text{ л } 0,01 \text{ М}$ раствора хлорида натрия (ПР $\text{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

373. Можно ли будет употреблять в пищу хлеб, при выпечке которого использовали тесто, замешенное на воде, в которой содержалось $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л CuCl}_2$? Считается, что на каждый килограмм хлеба при замесе теста расходуется 1 л воды, а примеси солей тяжелых металлов (в том числе меди) полностью переходят в продукт. Санитарные нормы допускают содержание меди(II) в хлебе не более 5 мг/кг .

374. Какой объем 8 н. раствора NaOH способен прореагировать с 250 г оксида цинка (II), содержащего 18,6% примесей, не растворимых в NaOH ?

375. Можно ли без вреда для здоровья пить молоко, в 1 л которого содержится: а) $0,14 \text{ мг}$ сульфата свинца(II); б) $0,28 \text{ мг}$ сульфата меди (II); в) $5,5 \text{ мг}$ сульфата цинка(II)? Для молока санитарные нормы содержания этих ионов равны $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л Pb}^{2+}$; $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л Cu}^{2+}$; $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л Zn}^{2+}$.

376. Чему равна масса калийной селитры, которая расходуется на получение в щелочной среде K_2MnO_4 их технического MnO_2 массой 4,35 кг, содержащего примеси, массовая доля которых составляет 12%?

377. Какая из солей в наибольшей степени гидролизуется в растворе: $ZnCl_2$; $CdCl_2$; $HgCl_2$?

378. Чем объяснить, что желтый хромат натрия с уменьшением рН раствора и с увеличением концентрации соли становится оранжевым, а затем красным? Напишите уравнение реакции.

379. Какое основание более сильное $Cu(OH)_2$ или $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$? Почему?

380. Сколько граммов иода выделится в сернокислом растворе иодида калия при его взаимодействии с 150 мл 6%-го раствора $KMnO_4$ ($\rho=1,04$ г/мл³)?

381. Вычислите массу осадка и раствора над ним, полученного при сливании 1,5 л 0,01 М раствора нитрата серебра и 0,5 л 0,05 М раствора хлорида натрия ($PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

382. Можно ли получить сульфид железа (III) взаимодействием растворов хлорида железа (III) с сероводородной кислотой или нитрата железа (III) с сульфидом аммония? Ответ обоснуйте.

383. Определите массу титана, полученного при нагревании в стальной бомбе стехиометрической смеси тетрахлорида титана со 100 г натрия?

384. Железо, содержащееся в 10 мл анализируемого раствора сульфата железа (II), окислено до железа (III) и осаждено в виде гидроксида. Масса прокаленного осадка равна 0,4132 г. Вычислите молярную концентрацию сульфата железа (II) в исходном растворе.

385. При сплавлении 6,08 г Cr_2O_3 с окислителем в присутствии $NaOH$ получено 12,74 г хромата натрия. Определите выход продукта в процентах.

386. Определите число молей азотной кислоты, которое реагирует при взаимодействии 6,02 г ртути с «царской водкой».

387. Какой объем 0,1 М раствора $SnCl_2$ нужно прилить к 200 мл 0,15 М раствора сулемы, чтобы восстановить ионы ртути до металлической ртути?

388. Какой объем 0,1 М раствора $K_2Cr_2O_7$ потребуется для окисления 10 г KI в кислой среде?

389. Рассчитайте, при какой концентрации S^{2-} сульфид кадмия выпадает в осадок, если $PP_{CdS} = 1,2 \cdot 10^{-28}$.

390. Определите массу образовавшегося осадка, если к 50 мл 3М раствора K_2CO_3 ($\rho=1,3$ г/мл) добавили 35,7 мл 17%-го раствора хлорида цинка ($\rho=1,12$ г/мл).

391. Напишите ионное и молекулярное уравнения гидролиза: $Hg(NO_3)_2$; $Cr_2(CO_3)_3$; K_2MoO_4 , укажите реакцию среды.

392. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

391	$Cr(NO_3)_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$ $Au + HCl + HNO_3 \rightarrow$	392	$CuI + Na_2S_2O_3 \rightarrow$ $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
393	$Cr_2O_3 + Cl_2 + C \rightarrow$ $Fe(OH)_3 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$	394	$FeCl_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow$ $Ag + KCN + O_2 + H_2O \rightarrow$
395	$MoS_2 + HNO_3 \xrightarrow{конц} \rightarrow$ $K_2Cr_2O_7 + H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$	396	$AgCl \xrightarrow{h\nu} \rightarrow$ $KMnO_4 + H_2SO_3 + KOH \rightarrow$
397	$K_2Cr_2O_7 + KI + NaOH \rightarrow$ $MnSO_4 + NaBrO_3 + HNO_3 \rightarrow$	398	$AgI + Na_2S_2O_3 \rightarrow$ $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
399	$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} \rightarrow$ $K_2FeO_4 + H_2O \rightarrow$	400	$Na[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow$ $Mn_2O_7 \xrightarrow{t} \rightarrow$
401	$S + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} \rightarrow$ $FeCl_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow$	402	$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow$ $HCl + CrO_3 \rightarrow$
403	$K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + NaOH \rightarrow$ $V + HF + HNO_3 \rightarrow$ (к.ч. V=7)	404	$[HgS_2]^{2-} + HCl \rightarrow$ $Cd + KMnO_4 + H_2SO_4$
405	$Na + WO_3 \rightarrow$ $Cr_2S_3 + H_2O \rightarrow$	406	$CuFeS_2 + O_2 + SiO_2 \rightarrow$ $HCl + CrO_3$
407	$KCrO_2 + Br_2 + KOH \rightarrow$ $V + HCl + HNO_3 \rightarrow$	408	$[Fe(CNS)_5]^{2-} + NaF \rightarrow$ $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
409	$V + HCl + HNO_3 \rightarrow$ $K_2WO_4 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$	410	$FeCl_3 + HCl \xrightarrow{конц} \rightarrow$ $K_2Cr_2O_7 + H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
411	$VO(SO_4) + KMnO_4 + H_2O \rightarrow Pt +$ $HCl + HNO_3 \rightarrow$	412	$AuCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$ $Ni + HCl + HNO_3 \rightarrow$
413	$CrCl_2 + (NH_4)_2S_2 + H_2O \rightarrow$ $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$	414	$CuI_2 \xrightarrow{об.у.} \rightarrow$ $KCrO_2 + Br_2 + KOH \rightarrow$
415	$K_2WO_4 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$ $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + J_2 + H_2O \rightarrow$	416	$Zn + SO_2 \rightarrow$ $K_2Cr_2O_7 + Na_2S \rightarrow$
417	$MoO_2 + HCl \xrightarrow{(г)} \rightarrow$ $KMnO_4 + H_2O_2 + HCl \rightarrow O_2 + ..$	418	$Mn_2O_7 \xrightarrow{t} \rightarrow$ $Pd + HCl + HNO_3 \rightarrow$
419	$V + H_2SO_4 \rightarrow$ $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$	420	$Fe(CO)_5 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Co + HCl + HNO_3 \rightarrow$

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» (2-й СЕМЕСТР)

1. Периодический закон и периодическая таблица Д.И. Менделеева. История открытия, структура, современная формулировка.
2. Изменение свойств элементов (радиус атома, изменение энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности) по периодам и группам таблицы Д.И. Менделеева.
3. Водород. Двойственность положения водорода в периодической таблице. Физические свойства. Нахождение в природе. Основные способы получения. Химические свойства водорода и его соединений. Гидриды. Металлические соединения водорода.
4. Общая сравнительная характеристика свойств галогенов. Физические свойства. Нахождение в природе и получение галогенов. Особенности химических свойств фтора, хлора, брома и йода.
5. Галогеноводороды. Получение, свойства, применение.
6. Кислородсодержащие кислоты и соли галогенов. Применение галогенов и их соединений.
7. Общая сравнительная характеристика свойств элементов подгруппы VIA. Нахождение в природе. Простые вещества, их физические и химические свойства. Получение простых веществ.
8. Химические свойства кислорода и его соединений (оксиды, пероксиды, надпероксиды, озон и озониды). Применение кислорода.
9. Химические свойства серы и ее соединений – сульфиды, персульфиды. Применение серы и ее соединений.
10. Кислородсодержащие соединения серы. Структура и свойства сернистой кислоты, серной кислоты и сульфатов, тиосерной кислоты и тиосульфатов, полисерных кислот, политионовых кислот, пироксосерных кислот.
11. Общая сравнительная характеристика свойств элементов VA подгруппы. Простые вещества – их физические и химические свойства, основные способы получения. Нахождение их в природе. Влияние на организм человека, животных и растений.
12. Химические свойства водородных соединений азота. Применение соединений азота.
13. Структура и химические свойства кислородсодержащих соединений азота.
14. Химические свойства соединений фосфора. Применение.

15. Подгруппа мышьяка, свойства простых веществ и соединений. Применение элементов подгруппы V A и их соединений.

16. Сравнительная характеристика свойств элементов подгруппы IV A.

17. Физические и химические свойства углерода. Аллотропические видоизменения углерода (алмаз, графит, карбин, фуллерены), их структура, физические свойства, практическое значение, угле- строе- ние, свойства, применение.

18. Химические свойства углерода и его соединений (углеводороды, бинарные соединения с металлами и неметаллами, кислородные соединения).

19. Кремний и его соединения. Кремний в природе. Получение кремния, применение. Физические и химические свойства кремния. Карборунд. Диоксид кремния. Кварц, его природные разновидности. Кремниевые кислоты. Силикаты.

20. Германий, олово, свинец и их соединения. Получение, физические и химические свойства, применение. Оксиды и гидроксиды. Окислительно-восстановительные свойства соединений олова и свинца.

21. Общая сравнительная характеристика элементов III A. Нахождение в природе. Простые вещества, физические и химические свойства, получение.

22. Бор, химические свойства, основные соединения. Применение.

23. Алюминий, химические свойства оксида и гидроксида алюминия, алюминатов и гидроксоалюминатов. Соли алюминия. Применение. Алюмотермия.

24. Общая сравнительная характеристика элементов II A группы. Нахождение в природе. Простые вещества, физические и химические свойства, получение.

25. Бериллий – физические и химические свойства. Основные соединения. Получение и применение.

26. Магний – физические и химические свойства. Основные соединения. Получение и применение.

27. Щелочноземельные металлы – физические и химические свойства, химические свойства их соединений. Жесткость воды. Применение элементов II A.

28. Сравнительная характеристика щелочных металлов. Физические и химические свойства простых веществ и основных соедине-

ний. Получение и применение. Техника безопасности работы с щелочными металлами.

29. Общая характеристика d-элементов. Особенности электронных конфигураций атомов d-элементов и следствия из этого.

30. Общая сравнительная характеристика элементов подгруппы хрома. Природные соединения хрома. Получение и применение хрома, а также его сплавов. Физические и химические свойства. Применение.

31. Соединения хрома. Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений хрома с увеличением степени окисления элемента.

32. Общая характеристика элементов VII B и простых веществ. Марганец. Природные соединения марганца. Получение. Применение марганца и его сплавов. Физические и химические свойства.

33. Соединения марганца: оксиды, гидроксиды, соли. Марганцовистая и марганцевая кислоты, манганаты и перманганаты.

34. Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений марганца с увеличением степени окисления элемента. Окислительные свойства перманганатов в разных средах.

35. Общая сравнительная характеристика элементов семейств железа. Особенности подгруппы. Триады элементов. Распространенность в земной коре, физические и химические свойства, получение и применение.

36. Характеристика важнейших соединений элементов цинка, кадмия и ртути. Соединения ртути и их окислительно-восстановительные свойства.

37. Элементы подгруппы меди. Общая характеристика простых веществ. Медь, серебро и золото. Нахождение в природе. Физические и химические свойства. Получение.

38. Коррозия металлов. Химическая, электрохимическая. Способы защиты металлов от коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. / Н.В. Коровин – М.: Высш. шк., 2007. – 557 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-пресс, 2009.
3. Хомченко Г.П. Неорганическая химия: учеб. для сельскохозяйственных вузов / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 2002.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2002.
5. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 2000.
6. Ступко Т.В. Неорганическая химия. Часть I: метод. указания к решению контрольных работ / Т.В. Ступко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2008. – 173 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие методические рекомендации по изучению дисциплины.....	3
Тема 1. Периодический закон и периодическая таблица Д.И. Менделеева..	5
Тема 2. Водород.....	14
Тема 3. Галогены.....	17
Тема 4. Элементы VIA группы периодической системы.....	27
Тема 5. Элементы VA группы периодической системы.....	36
Тема 6. Подгруппа углерода.....	46
Тема 7. Элементы IIIA группы периодической системы.....	57
Тема 8. Элементы IIA группы периодической системы.....	63
Тема 9. Щелочные металлы.....	71
Тема 10. Элементы побочных подгрупп периодической системы, d-металлы.....	76
Вопросы к экзамену «Неорганическая химия» (2-й семестр).....	92
Литература.....	95

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ЧАСТЬ II. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

Методические указания

Составитель Ступко Т.В.

Редактор И.Н. Крицына

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 29.04.2010. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1962

Печать – ризограф. Усл. печ. л. Тираж 110 экз. Заказ №

Издательство Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117