

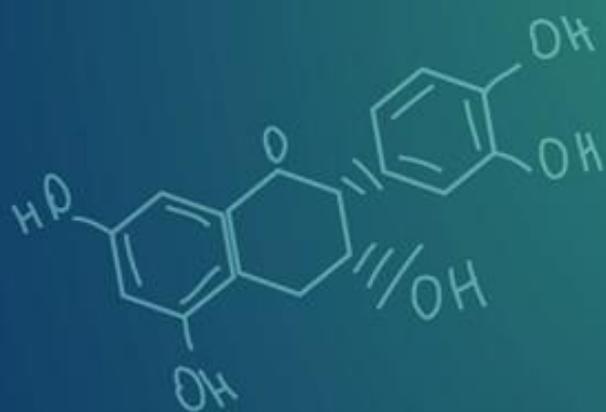
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ



Г.А.ИХТИЯРОВА, М.А.АРИПДЖАНОВА, М.АЮПОВА

Ихтиярова Г.А., Арипджанова М.А., Аюпова М.Б. Химия. Методическое пособие – Т.: ТашГТУ, 2023. - 135с.

В методическом пособии предлагается система задач, разнообразных по форме, содержанию и степени сложности, требующих от студентов активной познавательной деятельности.

Помимо теоретического материала в каждом разделе приведены примеры решения задач и упражнения. Также, содержатся экспериментальные задачи, вырабатывающие умение самостоятельно применять знания на практике.

Методическое пособие предназначено для студентов по техническим направлениям образования.

Печатается по решению научно-методического совета Ташкентского государственного технического университета.

Протокол №5 от 26 март 2023 г.

Рецензенты: проф. Исмоилов Р.И. – (ТашГТУ)
доктор химических наук. проф. Сидиков А.С. – (ТашХТИ)

ВВЕДЕНИЕ

Химия – одна из важнейших и обширных областей естествознания, наука, изучающая вещества, также их состав и строение, их свойства, зависящие от состава и строения, их превращения, ведущие к изменению состава – химические реакции, а также законы и закономерности, которым эти превращения подчиняются. Поскольку все вещества состоят из атомов, которые благодаря химическим связям способны формировать молекулы, то химия занимается, прежде всего, рассмотрением перечисленных выше задач на атомно-молекулярном уровне, то есть на уровне химических элементов и их соединений.

Химия возникла ещё со времён появления человека. Поскольку человек всегда так или иначе имел дело с химическими веществами, его первые эксперименты с огнём, дублением шкур, приготовлением пищи можно назвать началом практической химии. Постепенно практические знания накапливались, и в самом начале развития цивилизации люди умели готовить некоторые краски, эмали, яды и лекарства.

Знание основ химии необходимо каждому современному человеку хотя бы для того, чтобы понимать информацию о составе продуктов питания или о тканях, из которых изготовлена одежда, о марках бензина. Элементарные химические знания нужны для безопасного использования товаров бытовой химии, косметических средств, для грамотного приёма лекарств и др.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 1

КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Все известные вещества делятся на простые и сложные или химические соединения. Простые вещества состоят из атомов одного элемента и делятся на металлы и неметаллы. В состав сложных веществ входят атомы двух или более элементов и делятся они на органические и неорганические. К органическим соединениям относятся почти все соединения углерода (кроме простейших, таких как CO, CO₂, HSCN, H₂CO₃).

Классификация сложных неорганических веществ основана на различиях в их составе.

Важнейшие классы неорганических веществ — *оксиды, кислоты, основания и соли*.

Оксиды — вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.



Основания — сложные вещества, в состав которых входят атомы металлов и одна или две гидроксогруппы **ОН**.



Ca(OH)_2



Обратите внимание!

Некоторые похожие по составу соединения относят к классу **амфотерных гидроксидов**. Их формулы надо запомнить:



Zn(OH)_2



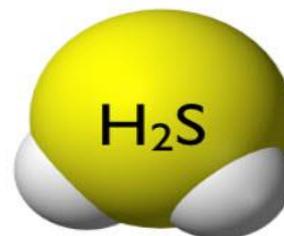
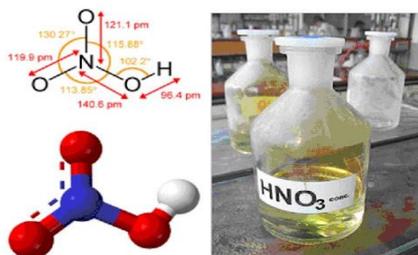
Be(OH)_2



Амфотерными гидроксидами также являются соединения, содержащие атомы металлов и **три** или **четыре** гидроксогруппы:



Кислоты — вещества, содержащие атомы водорода, способные замещаться на металл и кислотные остатки.



Соли — сложные вещества, в состав которых входят атомы металлов и кислотные остатки.





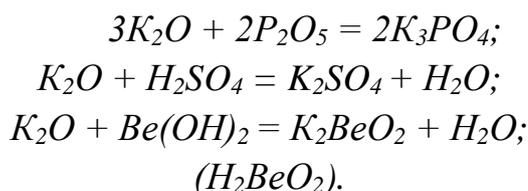
1. Напишите уравнения всех возможных реакций между следующими веществами, взятыми попарно: оксид калия, оксид фосфора (V), гидроксид натрия, серная кислота, гидросульфат натрия, гидроксид бериллия.

Решение:

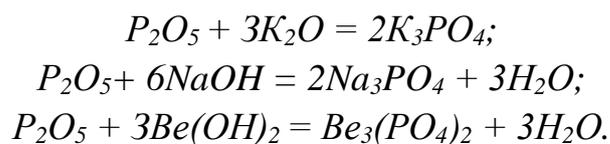
1) устанавливаем принадлежность каждого из этих веществ к определенному классу неорганических соединений: K_2O – основной оксид, P_2O_5 – кислотный оксид, $NaOH$ – основание (щелочь), H_2SO_4 – кислота, $NaHSO_4$ – кислая соль, $Be(OH)_2$ – амфотерный гидроксид.

2) используя сведения о химических свойствах оксидов, гидроксидов и солей, напомним уравнения реакций между представителями этих классов соединений.

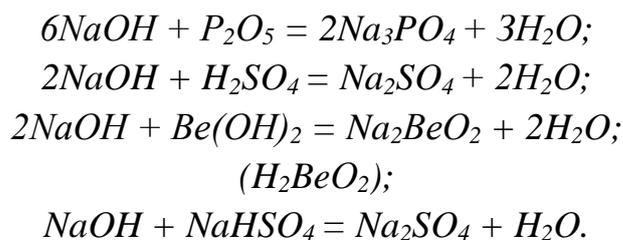
Основной оксид K_2O может взаимодействовать с кислотным оксидом, кислотой и амфотерным гидроксидом:



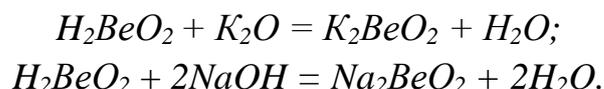
Кислотный оксид P_2O_5 может взаимодействовать с основным оксидом, основанием и амфотерным гидроксидом:



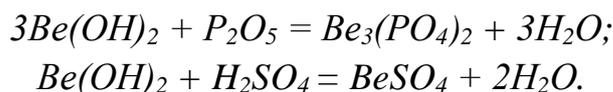
Основной гидроксид $NaOH$ реагирует с кислотным оксидом, кислотой, амфотерным гидроксидом и кислой солью:



Амфотерный гидроксид $Be(OH)_2$ (или H_2BeO_2) реагирует с основным оксидом, основанием, кислотным оксидом и кислотой:

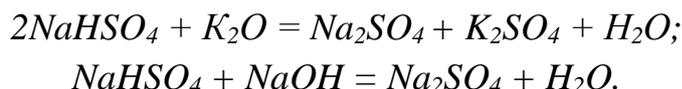


Амфотерный гидроксид $Be(OH)_2$ при взаимодействии с основным оксидом и щелочью проявляет свойства кислоты H_2BeO_2 :



Амфотерный гидроксид $Be(OH)_2$ при взаимодействии с кислотным оксидом и кислотой проявляет основные свойства.

Кислая соль $NaHSO_4$ реагирует с основным оксидом и основанием:



Следовательно, из всех приведенных веществ попарно не взаимодействуют только K_2O и $NaOH$, поскольку основные оксиды не вступают в реакции с основаниями.



2. Объясните закономерность в изменении кислотно-основных свойств гидроксидов элементов третьего периода Периодической системы Д.И. Менделеева в их высших степенях окисления.

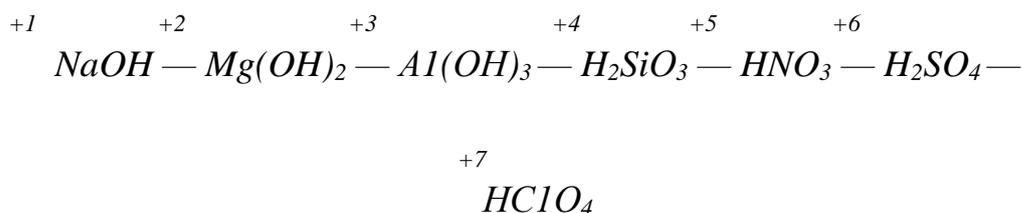
Решение. 1) введем понятие «гидроксиды». Гидроксиды – это сложные вещества, в состав которых входит гидроксильная группа OH . Условно класс гидроксидов можно описать с помощью общей формулы $\mathcal{E}-O-H$ (\mathcal{E} – химический элемент).

2) гидроксиды делят на три группы: основные, кислотные и амфотерные. Рассмотрим, как определяется принадлежность гидроксидов к кислотам, основаниям или амфотерным гидроксидам. Принадлежность гидроксида к классу кислот или оснований определяется местом разрыва химических связей в $\mathcal{E}-O-H$. Если разрывается связь $O-H$ ($\mathcal{E}-O\downarrow-H \rightarrow H^+ + \mathcal{E}O^-$), то

такой гидроксид относится к классу кислот, поскольку при разрыве связи образуется ион H^+ – носитель кислотных свойств. Если разрывается связь $\text{Э}-\text{O}$ ($\text{Э}\downarrow-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{Э}^+ + \text{OH}^-$), то гидроксид относится к классу оснований, так как образуется ион OH^- – носитель основных свойств. Если же, в зависимости от среды, разрываются обе связи $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$, то такие гидроксиды проявляют двойственность свойств и называются амфотерными.

3) место разрыва химической связи в гидроксиде $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$ зависит от положения элемента в Периодической системе, что и определяет относительную прочность связи между $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Силы притяжения между противоположно заряженными частицами тем значительнее, чем больше заряд каждой из них и меньше радиус.

4) записываем формулы гидроксидов элементов третьего периода Периодической системы в их высших степенях окисления (высшая степень окисления атома элемента соответствует номеру группы):



5) сравниваем относительную прочность связей $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ у высших гидроксидов третьего периода, учитывая, что при переходе от Na к Cl наблюдается уменьшение радиуса атома. Благодаря своим малым размерам ион водорода H^+ в NaOH и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ сильнее взаимодействует с кислородом, чем ион металла. Вследствие этого менее прочными оказываются связи $\text{Na}-\text{O}$ и $\text{Mg}-\text{O}$, поэтому NaOH и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ являются основаниями. В результате дальнейшего увеличения заряда и уменьшения радиуса атома при переходе к Al связи $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ становятся близки по прочности, и $\text{Al}(\text{OH})_3$ является типичным амфотерным гидроксидом. Наконец, у последних четырех соединений вследствие еще большего увеличения заряда и уменьшения радиуса атомов заметно увеличивается прочность связи $\text{Э}-\text{O}$ и уменьшается прочность связи $\text{O}-\text{H}$, поэтому гидроксиды H_2SiO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 являются кислотами.



3. К каким типам относятся следующие оксиды: Mn_2O_7 , P_2O_5 , CrO , CrO_3 , Cr_2O_3 , ZnO , K_2O , CaO , Al_2O_3 , SO_2 , SO_3 ?

Решение: 1) к основным оксидам относятся оксиды металлов с ярко выраженными металлическими свойствами, проявляющими низкие валентности, в основном I и II:



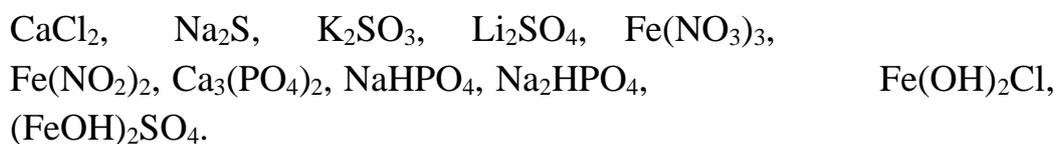
2) к амфотерным оксидам относятся оксиды металлов со слабо выраженными металлическими свойствами. Обычно эти металлы находятся в каждом периоде на границе между неметаллами и металлами с ярко выраженными металлическими свойствами:



3) к кислотным оксидам относятся оксиды неметаллов, а также оксиды металлов, проявляющих высокие валентности, в основном V, VI, VII:



4. Назвать следующие соли по международной номенклатуре:



Решение: $CaCl_2$ – хлорид кальция; K_2SO_3 – сульфит калия;

Na_2S – сульфид натрия; Li_2SO_4 – сульфат лития;

$Fe(NO_3)_3$ – нитрат железа (III); $Ca_3(PO_4)_2$ – фосфат кальция;

$Fe(NO_2)_2$ – нитрит железа (II); NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия;

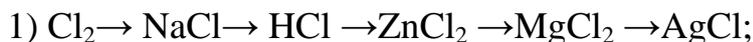
Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия;

$Fe(OH)_2Cl$ – дигидроксохлорид железа (II);

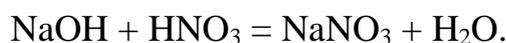
$(FeOH)_2SO_4$ – гидроксосульфат железа (II).



5. Осуществить следующие цепочки химических превращений:



Решение: 1) $\text{Cl}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaCl}$;



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Какие из перечисленных оксидов будут взаимодействовать с водой при обычных условиях: CO , CO_2 , K_2O , BaO , SO_3 , CuO ? Написать уравнения возможных реакций.

2. Какие оксиды могут быть получены нагреванием следующих веществ: H_2SiO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Составить графические формулы соответствующих оксидов.

3. Запишите формулы соединений: 1. Гидроксид алюминия, 2. Борная кислота, 3. Гидроксид железа(II), 4. Азотная кислота, 5. Ортофосфорная кислота, 6. Нитрат калия, 7. Оксид углерода(II), 11. Фтороводород, 12. Гидроксид марганца(II), 14. Оксид железа(II), 15. Оксид меди(II).

4. Какие из оксидов будут реагировать попарно: ZnO , CO_2 , BaO , Li_2O , CrO_3 ?

5. Написать формулу оксидов металлов со степенью окисления от 1 до 8.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На какие основные классы делятся неорганические соединения? Приведи по три примера таких веществ.

2. Какие из перечисленных веществ относятся к классу солей:

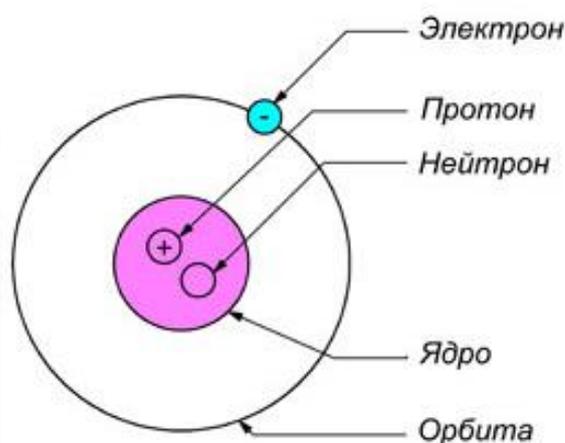
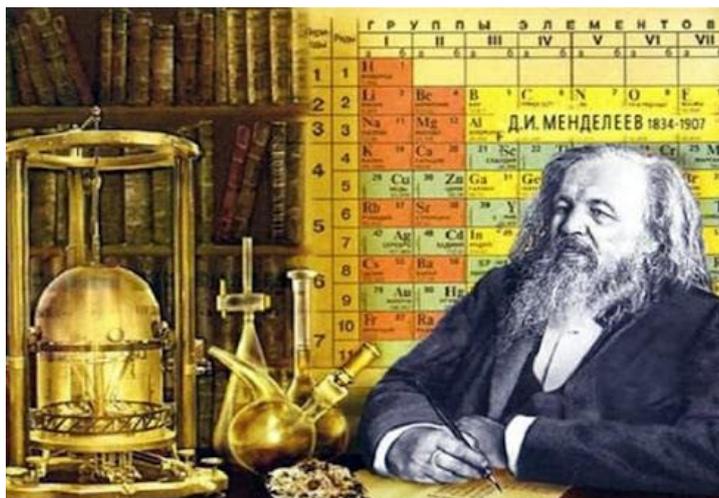
а) гидрокарбонат натрия; б) гидроксид бария; в) оксид натрия; г) гидроксихлорид магния; д) сульфид железа(II)?

Выпишите их названия и составьте химические формулы.

3. Какое из перечисленных веществ будет реагировать с гидроксидом алюминия? 1. Na_2SO_4 ; 2. KOH ; 3. H_2O ; 4. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?
4. По каким параметрам можно распознать оксиды металлов от оксидов неметаллов?
5. Какие вещества могут быть получены при взаимодействии кислоты с солью? Соли с солью? Привести примеры реакций.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 2

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА. СТРОЕНИЕ АТОМА.



Периодическая система химических элементов (таблица Менделеева) — классификация химических элементов, устанавливающая зависимость различных свойств элементов от заряда их атомного ядра. Система является графическим выражением периодического закона, открытого русским учёным Д. И. Менделеевым в 1869 году и установившего зависимость свойств элементов от их атомного веса (в современных терминах, от атомной массы).

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Группа→ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| ↓Период | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | 113 Nh | 114 Fl | 115 Mc | 116 Lv | 117 Ts | 118 Og |
| Лантаноиды | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | | |
| Актиноиды | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | | |

Периодическая система Д.И.Менделеева стала важнейшей вехой в развитии атомно-молекулярного учения. Благодаря ей было предсказано существование неизвестных науке химических элементов, установлено их положение относительно известных в таблице и их свойства. Позже многие элементы были обнаружены и встали на те места, которые предсказал Менделеев в своей таблице. Благодаря ей сложилось современное понятие о химическом элементе, были уточнены представления о простых веществах и соединениях.

Периодическая таблица химических элементов

Группы - вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом электронов на внешнем электронном уровне, равным номеру группы.

Различают главные (А) и побочные подгруппы (Б).

Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов.

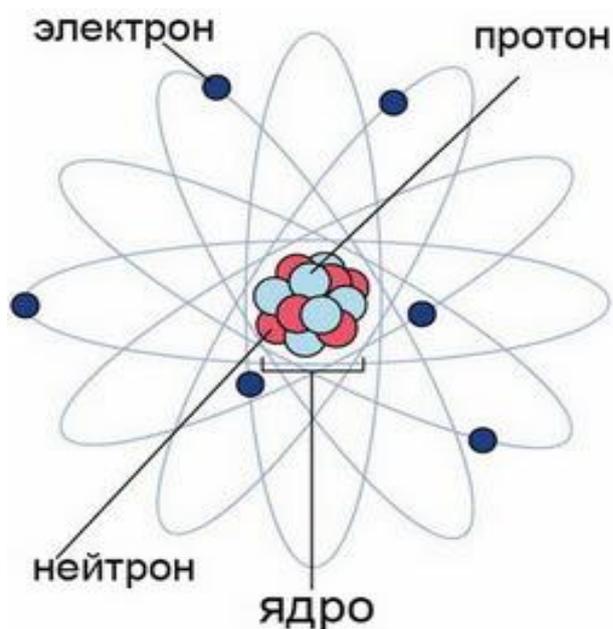
Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов.



Атом состоит из атомного ядра и электронной оболочки. Ядро атома состоит из протонов (p^+) и нейтронов (n^0). У большинства атомов водорода ядро состоит из одного протона.

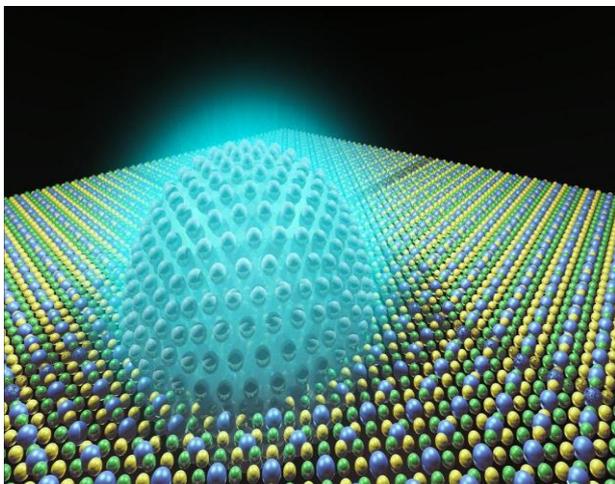
Число протонов $N(p^+)$ равно заряду ядра (Z) и порядковому номеру элемента в естественном ряду элементов (и в периодической системе элементов).

$$N(p^+) = Z$$



Сумма числа нейтронов $N(n^0)$, обозначаемого просто буквой N , и числа протонов Z называется **массовым числом** и обозначается буквой A .

$$A = Z + N$$



Электронная оболочка атома состоит из движущихся вокруг ядра электронов (e^-). Число электронов $N(e^-)$ в электронной оболочке нейтрального атома равно числу протонов Z в его ядре. Масса протона примерно равна массе нейтрона и в 1840 раз больше массы электрона, поэтому масса атома практически равна массе ядра.

Форма атома - сферическая. Радиус ядра примерно в 100000 раз меньше радиуса атома.



1. Каков состав изотопа $^{52}_{24}\text{Cr}$?

Решение: число протонов, содержащихся в ядре, $Z = 24$. Так как сумма протонов и нейтронов, содержащихся в ядре, равна 52, то число нейтронов равно 28. Электронная оболочка состоит из числа электронов, число которых равно числу протонов, т.е. 28, так как атом электронейтрален.



2. Найти число орбиталей для энергетического состояния $5f$.

Решение: $5f$ – пятый энергетический уровень – $n=5$, подуровень f ($l = 3$). При $l=3$ магнитное квантовое число принимает значения: -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3. Таким образом, число орбиталей равно 7. Каждая орбиталь может содержать максимально 2 электрона. Максимальное число электронов, характеризующихся энергетическим состоянием $5f$, равно 14.



3. Символ изотопа элемента ${}^{238}_{92}\text{У}$.

Указать: а) название элемента; б) число нейтронов, содержащихся в ядре; в) число электронов, содержащихся в электронной оболочке атома.

Решение: заряд ядра атома искомого элемента 92 численно совпадает с номером элемента в периодической системе. Элемент с порядковым номером 92 это уран, символ U .

Число нейтронов в данном ядре $N = A - Z = 238 - 92 = 146$.

Число электронов в атоме равно заряду ядра; в данном случае число электронов равно 92.



4. Какой подуровень заполняется в атоме электронами после заполнения подуровня $4p$?

Решение: подуровню $4p$ отвечает сумма $n+l$, равная $4 + 1 = 5$. Такой же суммой $n + l$ характеризуется подуровни $3d$ ($3 + 2 = 5$) и $5s$ ($5 + 0 = 5$). Однако состоянию $3d$ отвечает меньшее значение n ($n = 3$), чем состоянию $4p$; поэтому подуровень $3d$ будет заполняться раньше, чем подуровень $4p$. Следовательно, после заполнения подуровня $4p$ будет

заполняться подуровень $5d$, которому отвечает на единицу большее значение n ($n = 5$).



5. На каком основании хлор и марганец помещают в одной группе Периодической системы элементов? Почему их помещают в разных подгруппах?

Решение: валентные электроны хлора – $3s^2 3p^5$, а марганца – $3d^5 4s^2$; таким образом, эти элементы не являются электронными аналогами и не должны размещаться в одной и той же подгруппе. Но на валентных орбиталях атомов этих элементов находится одинаковое число электронов – 7. На этом основании оба элемента помещают в одну и ту же седьмую группу Периодической системы, но в разные подгруппы.



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Составьте электронные и электронно-графические формулы последних уровней элементов с порядковыми номерами: а) 12; б) 20; в) 39; г) 48.
2. Структуры последнего слоя каких элементов изображены: а) $2s^2 2p^3$; б) $3s^3 3p^1$; в) $3d^5 4s^2$; г) $5s^2$?
3. Составьте электронно-графическую формулу последнего уровня атома элемента: а) хлора; б) серы; в) хрома; г) титана.
4. Написать электронные формулы ионов: а) Sn^{2+} ; б) Sn^{4+} ; в) Mn^{2+} ; г) Cu^{2+} ; д) Cr^{3+} ; е) S^{2-} .
5. Напишите общую формулу внешнего электронного уровня галогенов и составьте общую электронно-графическую формулу внешнего уровня элементов VI группы главной подгруппы.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие элементы Периодической системы должны обладать постоянной валентностью?

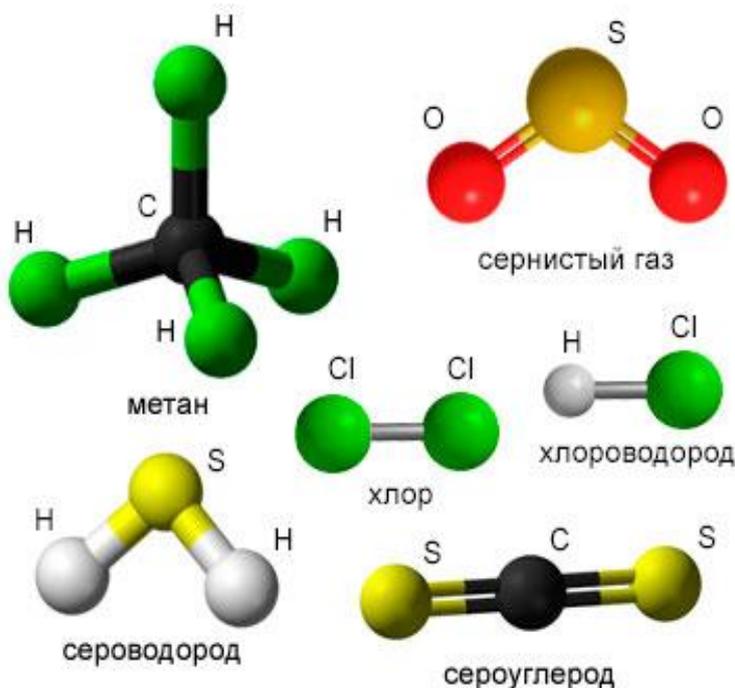
2. Какие элементы относятся к *s*-, *p*-, *d*- семейству? Что общего у этих элементов?
3. Что общего у электронных оболочек *Pb*, *Ag* и чем они отличаются?
4. Объясните, почему кислород проявляет постоянную валентность, а сера – переменную?
5. Какое максимальное число электронов может содержать атом в электронном слое с главным квантовым числом $n=4$?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 3

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.



Молекула состоит из атомов, а если точнее, то из атомных ядер, окружённых определённым числом внутренних электронов, и внешних валентных электронов, образующих химические связи. Внутренние электроны атомов обычно не участвуют в образовании химических связей.



Физические и химические свойства молекул определяются их строением. Поэтому многие свойства могут быть предсказаны на основании структурной формулы. К таким свойствам относятся размеры, форма, до некоторой степени конформация молекул (т.е. взаимное расположение отдельных атомов) при нахождении вещества в растворе и, наконец, реакционная способность.



Химическая связь — это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы или кристалла как целого. Химическая связь может образовываться путем предоставления от каждого из атомов по одному или нескольким неспаренным электронам (кратные связи) с образованием электронных пар (ковалентная связь). В образовании химической связи участвуют только

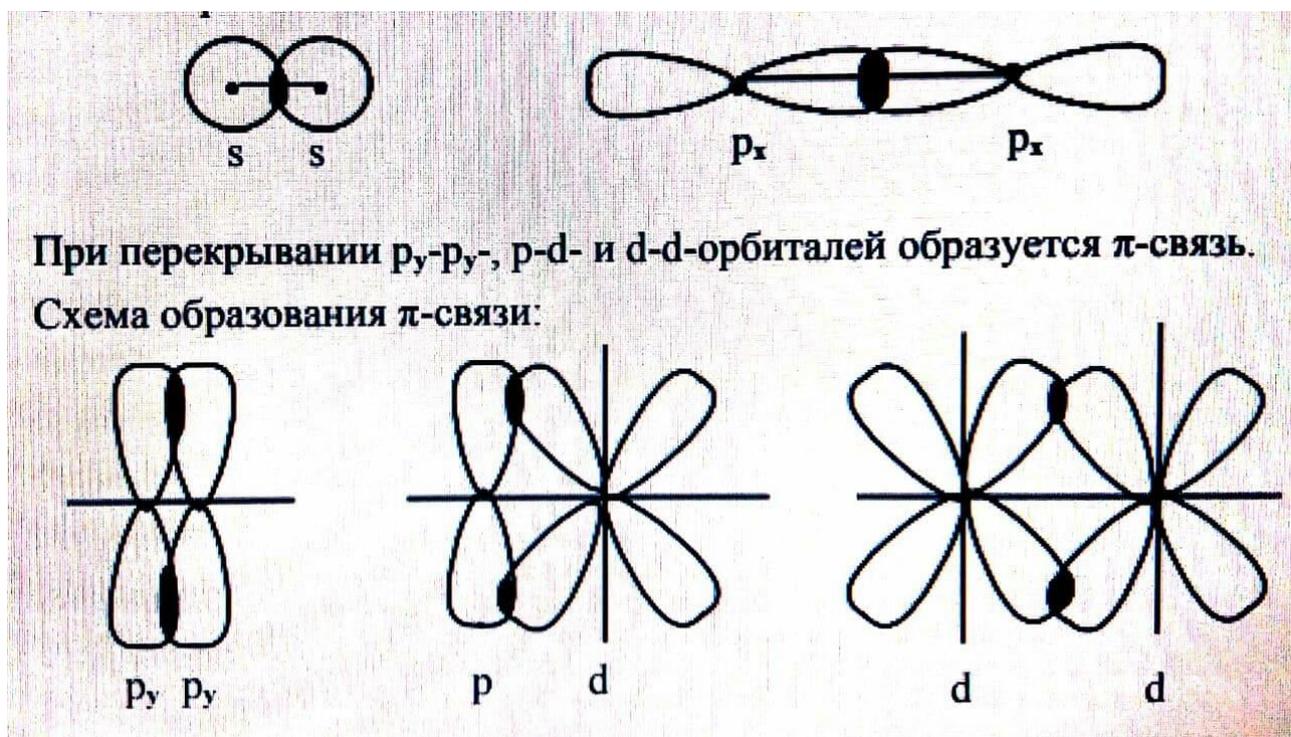
электроны внешней электронной оболочки, а внутренние электронные уровни не затрагиваются. В результате, при образовании химической связи у каждого атома образуется заполненная электронная оболочка внешнего электронного уровня, состоящая из двух (дуплет) или восьми (октет) электронов. Химическая связь характеризуется длиной и энергией. Длина химической связи — это расстояние между ядрами связанных атомов. Энергия химической связи показывает сколько необходимо затратить энергии на разведение двух атомов, между которыми существует химическая связь, на расстояние, при котором эта химическая связь будет разорвана



1. Рассмотрите перекрывание: $s-s$ -, $px-px$ -, $py-py$ -, $p-d$ - и $d-d$ -орбиталей. В каких случаях образуются σ - и π -связи?

Решение: 1) при перекрывании $s-s$ - и $px-px$ -орбиталей образуется σ -связь.

Схема образования σ -связи:



2. Укажите типы химических связей в молекулах следующих соединений: NH_3 , Cl_2 , H_2S , CaF_2 , N_2 , H_2O , LiBr .

Решение: определим разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов в соединениях:

NH_3 : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{N})} - \text{ЭО}_{(\text{H})} = 3 - 2,1 = 0,9$ – связь ковалентная полярная.

Cl_2 : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{Cl})} - \text{ЭО}_{(\text{Cl})} = 0$ – связь ковалентная неполярная.

H_2S : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{S})} - \text{ЭО}_{(\text{H})} = 2,5 - 2,1 = 0,4$ – связь ковалентная полярная.

CaF_2 : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{F})} - \text{ЭО}_{(\text{Ca})} = 4 - 1 = 3$ – связь ионная.

N_2 : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{N})} - \text{ЭО}_{(\text{N})} = 0$ – связь ковалентная неполярная.

H_2O : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{O})} - \text{ЭО}_{(\text{H})} = 3,5 - 2,1 = 1,4$ – связь ковалентная полярная

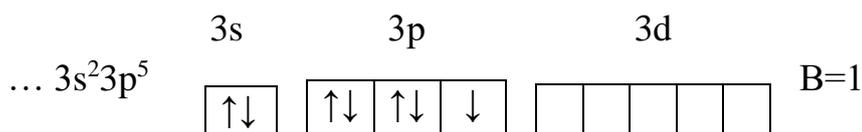
LiBr : $\Delta\text{ЭО} = \text{ЭО}_{(\text{Br})} - \text{ЭО}_{(\text{Li})} = 2,8 - 1 = 1,8$ – связь ионная.



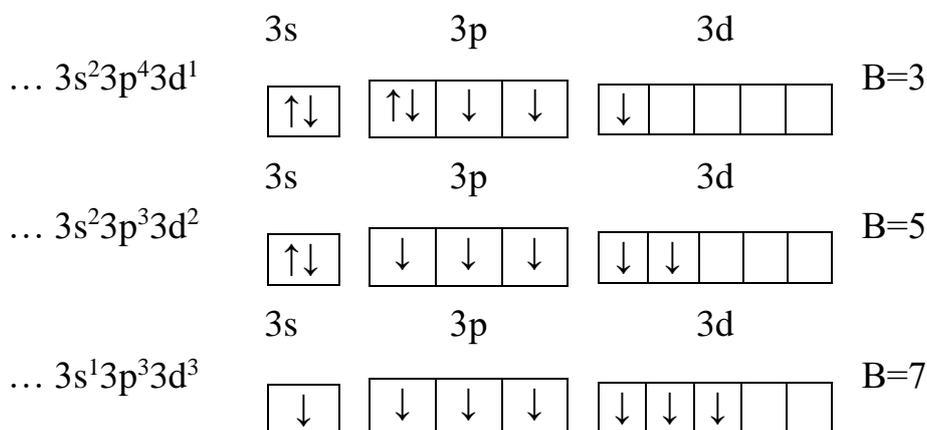
3. Укажите все возможные валентности для следующих химических элементов: Br , S , Cl , Se , I , P , C , N , Si .
Объясните, почему химические элементы, находящиеся в

нечетных группах Периодической системы, проявляют преимущественно нечетные валентности, а в четных группах – четные валентности.

Решение: укажем все возможные валентности для Cl. Строение внешнего электронного слоя хлора следующее: Нормальное состояние:



Возбужденные состояния:



Для хлора, как и для любого другого химического элемента, находящегося в нечетной группе, число электронов нечетное, а последовательное их возбуждение дает всегда нечетное число неспаренных электронов. Таким образом, их валентности будут нечетными.

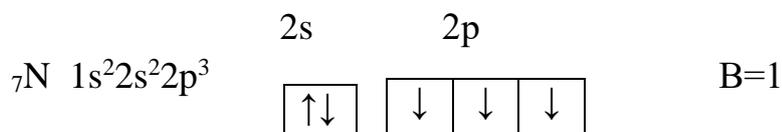


4. Объяснить, почему молекула PCl_5 существует, тогда как молекула NCl_5 не существует, а также объяснить причину следующего: молекула SF_6 существует, а молекула OF_6 не существует; молекула Cl_2O_5 существует, а молекула F_2O_5 не существует.

Решение: объяснить, почему молекула PCl_5 существует, а молекула NCl_5 не существует.

Молекула NCl_5 не может существовать, так как азот имеет только 3 неспаренных электрона, дающих 3 химические связи. Распаривание двух s-

электронов в пределах второго последнего энергетического уровня невозможно. Электронное строение атома азота:

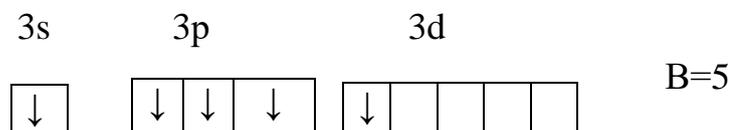


Возможно существование молекулы NCl_3 .

На последнем электронном уровне у азота может находиться два электронных подуровня. Таким образом, нет возможности возбуждения атома азота в пределах существующих энергетических уровней. Для фосфора картина иная, его последний электронный уровень ($n=3$) имеет три электронных подуровня. В невозбужденном состоянии фосфор проявляет валентность 3, а в возбужденном – 5. Таким образом, фосфор может образовать соединение PCl_5 .

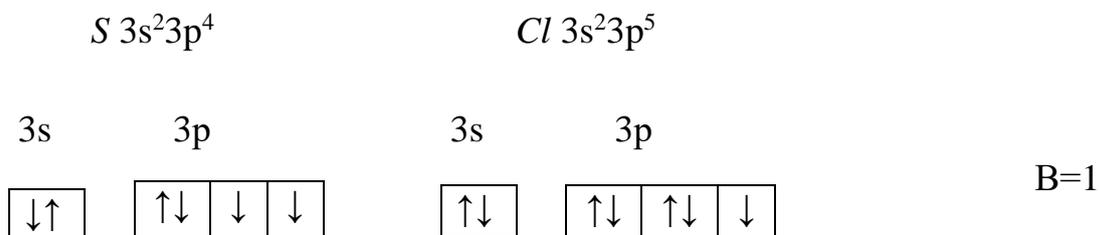
Электронное строение атома фосфора:

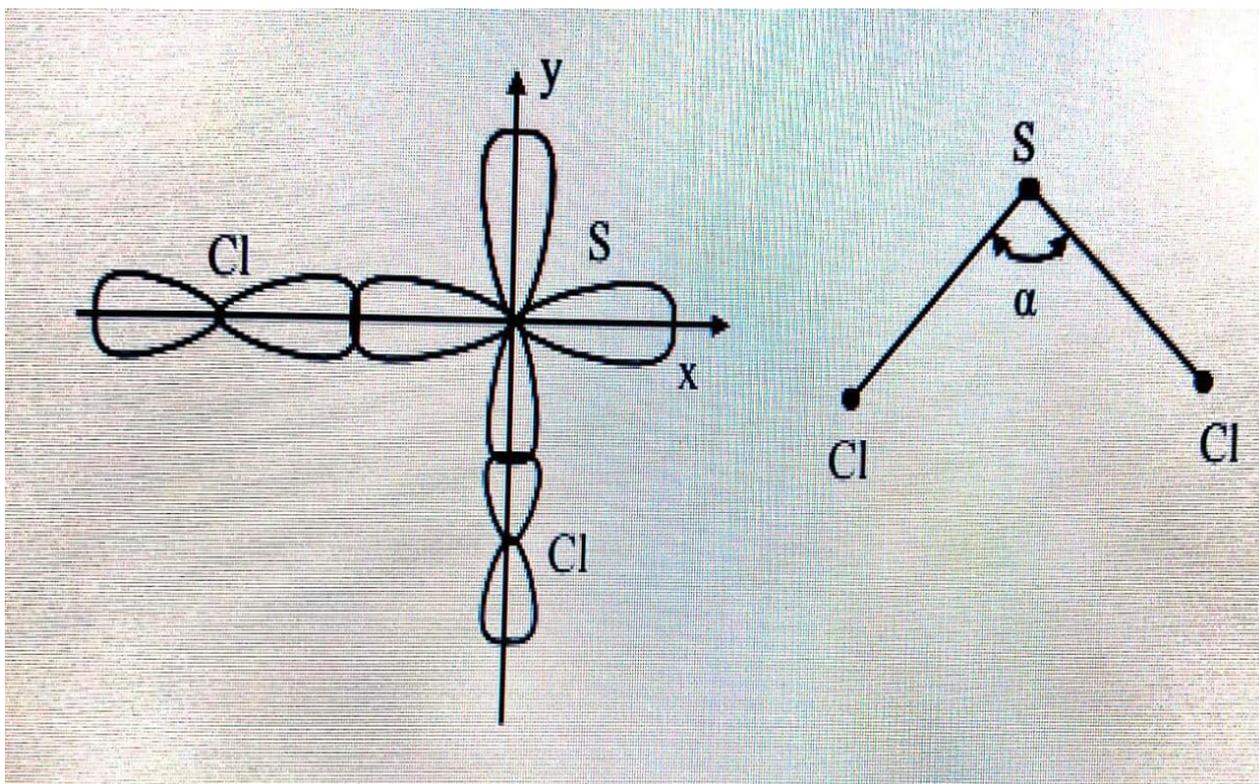
невозбужденное состояние $\text{P} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$, $\text{В}=3$; возбужденное состояние $\text{P} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$,



5. Какова форма молекулы SCl_2 ?

Решение: электронные конфигурации последних электронных слоев S и Cl следующие:





Оба неспаренных p -электрона серы участвуют в образовании связей с двумя атомами хлора, обладающими по одному неспаренному p -электрону, образуя угловую молекулу SCl_2 с углом α , несколько большим 90° .



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите тип химической связи в соединениях: CaO , NF_3 , NaF , HClO_3 , K_2S , N_2 , NaOH , H_2SO_4 .
2. Определите формулы соединений, образующихся при взаимодействии: а) фосфора и хлора; б) серы и кислорода; в) фосфора и кислорода; г) серы и фтора.
3. Определите формулы соединений, образующихся при взаимодействии: а) кальция и серы; б) натрия и фосфора; в) лития и азота; г) магния и фтора.
4. Какой тип гибридизации проявляет бор при образовании молекулы BCl_3 ? Укажите тип связи B-Cl. Какова форма молекулы BCl_3 ?

5. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей Н – О и О – As. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится As(OH)₃?

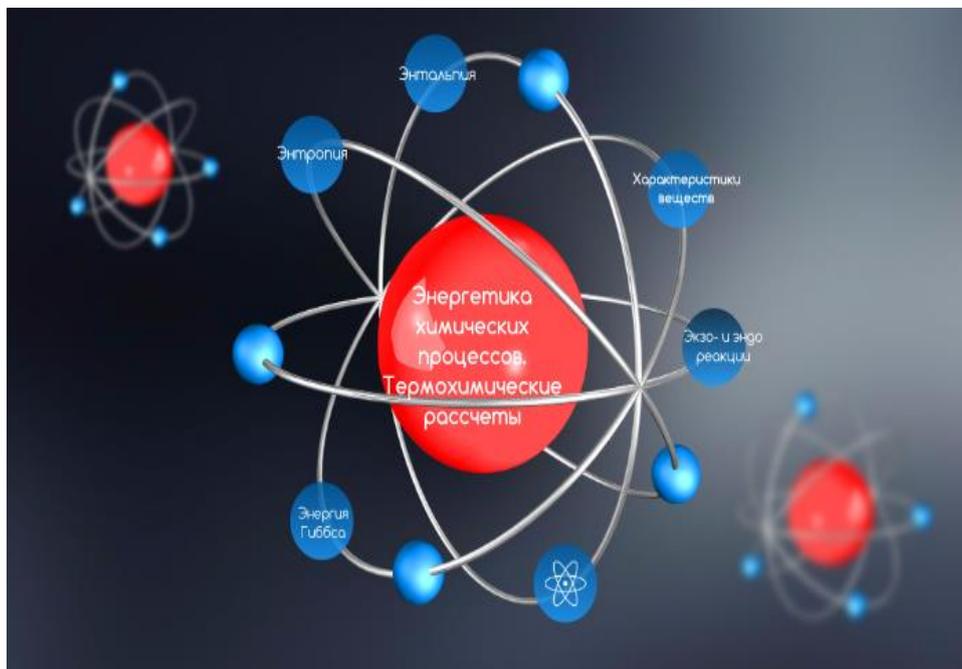


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Существует ли молекула В₂? Если да, то какова кратность связи «бор-бор»?
2. Почему: а) молекула AlCl₃ плоская, а молекула NH₃ тетраэдрическая; б) молекула BeCl₂ линейная, а молекула H₂O угловая?
3. Каков тип гибридизации атома углерода в молекуле метана CH₄?
4. Какой из ионов Ca²⁺ или Cd²⁺ оказывает более сильное поляризующее действие на анионы?
5. Почему не могут существовать устойчивые молекулы Be₂ и Ne₂?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 4

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА.



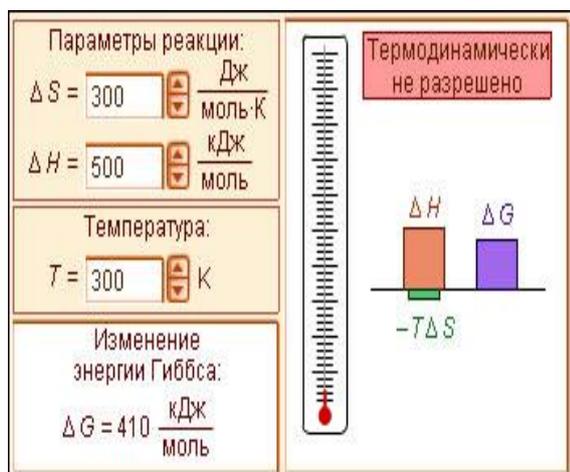
Энергетика химических процессов – часть химической термодинамики (часть общей термодинамики).

Энергетическое состояние химической реакции как системы описывается с использованием следующих характеристик: **U** – внутренняя энергия, **H** – энтальпия, **S** – энтропия, **G** – энергия Гиббса.



Теплота, которую получает система, идет на приращение внутренней энергии и совершение работы: $Q = DU + A$. Если система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, то $Q = DU + pDV$. Величина $DH = DU + pDV$ при $p = \text{const}$ называется энтальпией реакции. т.к. внутреннюю энергию тела измерить невозможно (можно измерить только изменение DU), то точно так же невозможно измерить энтальпию тела – в расчетах используется изменение энтальпии DH .

Стандартной энтальпией образования называется изобарный тепловой эффект реакции получения одного моля сложного вещества из простых веществ, взятых в их наиболее устойчивой форме при стандартных условиях ($T = 298\text{K}$, $p = 1 \text{ атм.}$, $C = 1 \text{ моль/л}$). Энтальпия образования простых веществ в их устойчивом состоянии при стандартных условиях принимается равной 0.



Свободная энергия Гиббса (или просто **энергия Гиббса**, или **потенциал Гиббса**, или **изобарно-изотермический потенциал**, или **термодинамический потенциал** в узком смысле) — это величина, изменение которой в ходе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы.

Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях.

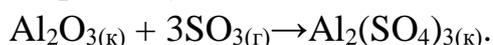
Математически это термодинамический потенциал следующего вида: $G=U + PV - TS$.

Энергию Гиббса можно понимать как полную потенциальную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т.д.)

Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии.



1. Рассчитать энергетический эффект химической реакции в стандартных условиях:



Известны энтальпии образования, участвующих в реакции соединений:

$$\Delta H^0_{298, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -3434 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} = -1675 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{SO}_3} = -395,2 \text{ кДж/моль}.$$

Решение: энтальпия этой реакции рассчитывается по формуле:

$$\Delta H^0_{298, \text{реакции}} = \Delta H^0_{298, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - (\Delta H^0_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} + 3\Delta H^0_{298, \text{SO}_3});$$

$$\Delta H^0_{298, \text{реакции}} = -3434 + 1675 + 3 \cdot 395,2 = -573,4 \text{ кДж}.$$

Энтальпия системы в ходе реакции уменьшается, в этом случае энергия выделяется, реакция экзотермическая.



2. Определить энтальпию образования метана, зная, что энтальпия реакции горения метана $\Delta H^0_{298, \text{р}} = -804,75 \text{ кДж}$, а стандартные значения энтальпий образования CO_2 и H_2O равны соответственно -396 кДж/моль и $-241,8 \text{ кДж/моль}$.

Решение: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})};$

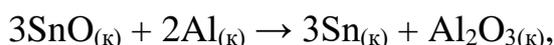
$$\Delta H^0_{298, \text{реакции}} = \Delta H^0_{298, \text{CO}_2} + 2\Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}} - \Delta H^0_{298, \text{CH}_4};$$

отсюда

$$\Delta H_{298}^0, \text{CH}_4 = \Delta H_{298}^0, \text{CO}_2 + 2\Delta H_{298}^0, \text{H}_2\text{O} - \Delta H_{298,p}^0 = -396 - 2 \cdot 241,8 + 804,75 = -74,85 \text{ кДж/моль}$$



3. Определить энергию Гиббса реакции:



зная значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов веществ, участвующих в реакции:

Решение: формула для расчета энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) химической реакции по значениям изобарно-изотермических потенциалов, участвующих в реакции веществ,

$$\Delta G_{298,p}^0 = \sum \Delta G_{298, \text{прод.}}^0 - \sum \Delta G_{298, \text{исход.}}^0$$

Для изучаемой реакции

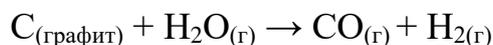
$$\Delta G_{298,p}^0 = \Delta G_{298}^0, \text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta G_{298}^0, \text{SnO}.$$

Так как значения изобарно-изотермических потенциалов простых веществ в стандартных условиях приняты равными 0,

$$\Delta G_{298,p}^0 = -1580 - 3(-256,7) = -809,9 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{298,p}^0 < 0$$



4. Определить приблизительно, при какой температуре реакция



становится термодинамически возможной ($G_{298,p}^0 \leq 0$). Предполагается, что изменение величин ΔS_p^0 и ΔH_p^0 незначительно с изменением температуры, поэтому принимается:

$\Delta S_{T,p}^0 = \Delta S_{298,p-ции}^0$; $\Delta H_{T,p}^0 = \Delta H_{298,p-ции}^0$. В действительности эти величины неравны, поэтому для более точных расчетов производится определение $\Delta S_{T,p}^0$ и $\Delta H_{T,p}^0$ по соответствующим законам.

Известны следующие величины:

$$\Delta H_{298, \text{CO}}^0 = 110,5 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = 241,8 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{298, \text{C}}^0 = 5,7 \text{ Дж/(моль К)}; S_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = 188,7 \text{ Дж/(моль К)};$$

$$S_{298, \text{CO}}^0 = 197,4 \text{ Дж/(моль К)}; S_{298, \text{H}_2}^0 = 130,6 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Решение: рассчитаем энтропию реакции в стандартных условиях:

$$\begin{aligned} S_{298, \text{p}}^0 &= S_{298, \text{CO}}^0 + S_{298, \text{H}_2}^0 - (S_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 + S_{298, \text{C}}^0) = \\ &= (130,6 + 197,4) - (188,7 + 5,7) = 133,6 \text{ Дж/К} = 0,134 \text{ кДж/К}. \end{aligned}$$

Рассчитываем энтальпию реакции в стандартных условиях:

$$\Delta H_{298, \text{p}}^0 = \Delta H_{298, \text{CO}}^0 - \Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = -110 - (-241,8) = 131,3 \text{ кДж/моль}.$$

Энергия Гиббса реакции в стандартных условиях:

$$\Delta G_{298, \text{p}}^0 = \Delta H_{298, \text{p}}^0 - T \Delta S_{298, \text{p}}^0 = 131,3 - 298 \cdot 0,134 = 91,4 \text{ кДж}.$$

В стандартных условиях изучаемая реакция термодинамически невозможна, однако она обратима, и высокие температуры способствуют протеканию реакции в прямом направлении. Определяем приблизительно температуру, при которой реакция становится термодинамически возможной, при этом принимаем, что термодинамические функции состояния не изменяются при изменении температуры:

$$\Delta H_{\text{T, p}}^0 = \Delta H_{298, \text{p}}^0 = 131,3 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{T, p}}^0 = \Delta S_{298, \text{p}}^0 = 0,134 \text{ кДж/К};$$

$$\Delta G_{\text{T, p}}^0 = \Delta H_{\text{T, p}}^0 - T \Delta S_{\text{T, p}}^0;$$

$$\Delta G_{\text{T, p}}^0 = 0;$$

$$\Delta H_{\text{T, p}}^0 - T \Delta S_{\text{T, p}}^0 = 0;$$

$$T = \Delta H_{\text{T, p}}^0 / \Delta S_{\text{T, p}}^0; \quad T = 131,3 / 0,134; \quad T = 980 \text{ К}.$$



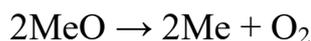
5. Какой оксид среди перечисленных термически более стабилен? Известно следующее:

$$\Delta G^0_{298, \text{ZnO}} = -319,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298, \text{CdO}} = -226,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{298, \text{HgO}} = -58,5 \text{ кДж/моль}.$$

Решение: термическая стабильность определяется отношением к реакции разложения:



Оксид является термически более стойким, если он менее склонен к реакции разложения. Величины энергии Гиббса оксидов характеризуют именно данную реакцию (обратная реакция является реакцией образования оксида из простых веществ). Таким образом, чем более отрицательны величины ΔG оксидов, тем они термически более стойки. Иначе, используем понятие химического сродства: чем более отрицательно значение энергии Гиббса оксида, отнесенной к единице связи «металл-кислород», тем больше химическое сродство металла к кислороду, а значит, оксид термически более стойкий.

В изученных оксидах число связей $\text{Me}=\text{O}$ одинаково, значит сравниваем величины энергий Гиббса самих оксидов.

Сравнение дает следующий результат:

- термически более стойкий оксид цинка;
- термически менее стойкий оксид ртути.

Известно, что при нагревании оксид ртути разлагается:

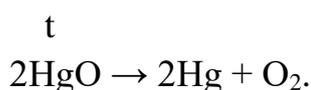


Таблица 1

Характер реакции в зависимости от значений ΔH и ΔS реакции

| Знак ΔH_p | Знак ΔS_p | Знак ΔG_p | Характер реакции |
|-------------------|-------------------|-------------------|--|
| - | + | - | Реакция необратима и протекает до конца в прямом направлении |
| + | - | + | Реакция необратима и протекает до конца в обратном направлении |

| | | | |
|---|---|---|---|
| - | - | ? | Реакция обратима. Низкотемпературный режим способствует протеканию реакции в прямом направлении, а высокотемпературный – в обратном направлении |
| + | + | ? | Реакция обратима. Низкотемпературный режим способствует протеканию реакции в обратном направлении, а высокотемпературный – в прямом направлении |



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- При соединении 2,1г железа с серой выделилось 3,77кДж тепла. Рассчитать теплоту образования сульфида железа FeS.
- При восстановлении 12,7г CuO углем (с образованием CO) поглощается 8,24кДж тепла. Найти $\Delta H^0_{298, \text{Cu}}$, если $\Delta H^0_{298, \text{CO}} = -110,5$ кДж/моль.
- Не производя вычислений, найти знак ΔS следующих процессов:
 - $2\text{NH}_{3(\text{г})} = \text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$;
 - $\text{CO}_{2(\text{к})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$;
 - $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 3\text{SO}_{2(\text{г})}$.
- Можно ли восстановить водородом до свободного металла при 298К следующие оксиды: CaO, ZnO, Al₂O₃?
- Определить стандартную теплоту образования PН₃, исходя из уравнения:

$$2\text{PН}_{3(\text{г})} + 4\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_{5(\text{кр})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2360 \text{ кДж};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{P}_2\text{O}_5} = -1492 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}} = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

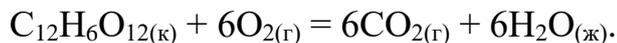
- Зависит ли значение ΔH^0 реакции от присутствия в системе катализаторов? Ответ обосновать.
- Почему процессы растворения веществ в воде могут самопроизвольно протекать не только с экзотермическим ($\Delta H < 0$), но и с эндотермическим ($\Delta H > 0$) эффектом?
- В каком из следующих случаев реакция неосуществима при любых температурах:

а) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$; б) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$; в) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$?

4. Каков знак ΔG процесса таяния льда при 263 К:

а) $\Delta G > 0$; б) $\Delta G = 0$; в) $\Delta G < 0$?

5. Вычислить значение ΔH^0_{298} для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:



Какая из этих реакций поставляет организму больше энергии?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 5

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ
 $2H_2O \xrightarrow{\text{Электроды}} 2H_2 + O_2$

РЕАКЦИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ
 $2H_2O = 2H_2 \uparrow + O_2 \uparrow$
 Вода → Водород + Кислород

РАЗЛОЖЕНИЕ ПИТЬЕВОЙ СОДЫ
 $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

РЕАКЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ
 $Fe + S = FeS$
 Железо + Сера → Сульфид железа

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ
 $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$
 $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$

РЕАКЦИЯ ОБМЕНА
 Реакция нейтрализации: $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
 Выпадение осадка: $Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$

Химическая кинетика или кинетика химических реакций — раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений.

Важным понятием химической кинетики является **скорость химической реакции**.

14. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

Скорость реакции зависит от:

1) КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

ВОЗДУХ (21% O₂) КИСЛОРОД (100% O₂)

2) ТЕМПЕРАТУРЫ

T₁ T₂

T₁ < T₂

3) ПРИСУТСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА

реагенты энергия активации продукты

реагенты энергия активации катализатор продукты

Для элементарных реакций показатель степени при значении концентрации каждого вещества равен его стехиометрическому коэффициенту, для сложных реакций это правило не соблюдается. Кроме концентрации на скорость химической реакции оказывают влияние следующие факторы:

- природа реагирующих веществ,
- наличие катализатора,
- температура (правило Вант-Гоффа, Уравнение Аррениуса),
- давление (P),
- площадь поверхности реагирующих веществ.



1. Написать математическое выражение скорости прямой и обратной реакций:

- 1) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$;
- 2) $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$;
- 3) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$.

Решение: для реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ согласно закону действия масс выражение скоростей реакции следующие:

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$$

где $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции;
 $[\text{CO}]$ и $[\text{O}_2]$ – соответственно концентрации CO и O₂;

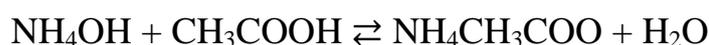
$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{CO}_2]^2$$

где $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции;
 $[\text{CO}_2]$ – концентрация CO₂



2. Определить начальную скорость реакции с константой скорости прямой реакции k в растворе, полученном смешением 2 л 0,6 М раствора CH₃COOH и 3 л 1 М раствора NH₄OH.

Решение: уравнение химической реакции, происходящей в смеси двух растворов, следующее:



Согласно закону действия масс выражение скорости химической реакции

$$V_{\text{пр}} = k [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Для определения скорости реакции необходимо знать величину концентраций веществ NH₄OH и CH₃COOH в момент их смешения.

Для этого определим объем смеси двух растворов:

$$V_{\text{общ}} = V_1 + V_2 = 2 + 3 = 5 \text{ л}$$

Зная, что в исходном растворе уксусной кислоты содержится $0,6 \cdot 2 = 1,2$ моль CH_3COOH , находим ее концентрацию в смеси:

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 1,2 \text{ моль} / 5 \text{ л} = 0,24 \text{ моль/л}$$

В исходном растворе гидроксида аммония содержится $1 \cdot 3 = 3$ моль NH_4OH , значит, концентрация его в смеси

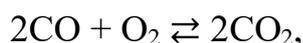
$$\text{NH}_4\text{OH} = 3 \text{ моль} / 5 \text{ л} = 0,6 \text{ моль/л}$$

Определяем начальную скорость реакции:

$$V_{\text{пр}} = k [\text{NH}_4\text{OH}]^2 [\text{CH}_3\text{COOH}] = k \cdot 0,24 \cdot 0,6 = 0,114k$$



3. Как изменится скорость прямой реакции



если давление увеличить в 3 раза?

Решение: предположим, что в начальный момент до повышения давления концентрации реагирующих веществ следующие:

$$[\text{CO}] = a; \quad [\text{O}_2] = b.$$

Скорость реакции, определяемая по закону действия масс, до повышения давления равна:

$$V = k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] = k a^2 b$$

Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона $pV = nRT$. Повышение давления в 3 раза приводит к повышению концентрации каждого компонента в 3 раза. Таким образом, после повышения давления концентрации реагирующих веществ станут равными:

$$[\text{CO}] = 3a; \quad [\text{O}_2] = 3b.$$

Скорость реакции после повышения давления

$$V^1 = k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] = k (3a)^2 3b = 27k a^2 b.$$

Повышение скорости реакции будет следующим:

$$V^1 / V = 27k a^2 b / k a^2 b = 27.$$

При повышении давления в 3 раза скорость прямой реакции увеличивается в 27 раз.



4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры с 50 до 90⁰С? Температурный коэффициент реакции γ равен 2,5.

Решение: согласно правилу Вант-Гоффа

$$V_{t_2} / V_{t_1} = \gamma^{t_2 - t_1 / 10}$$

$$V_{t_2} / V_{t_1} = 2,5^{90 - 50 / 10} = 2,5^4 = 39,06$$



5. Написать математические выражения констант равновесия следующих реакций:



Решение: а) для гомогенной реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$;

$$K = [\text{HI}]^2 / [\text{H}_2] [\text{I}_2].$$

б) для гетерогенной реакции $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$,

$$K = [\text{CO}]_2 / [\text{CO}]$$

так как концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия.



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Константа равновесия реакции $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$ при 1000°C равна 0,5. Исходные концентрации CO и CO_2 равны соответственно 0,05 моль/л и 0,01 моль/л. Рассчитать их концентрации в состоянии равновесия.
2. Написать выражение скорости химических реакций: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + \text{C}_{(тв)} \rightarrow \text{CO}$; $\text{Mg}_{(тв)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}_{(тв)}$.
3. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции $\text{C}_{(тв)} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$, если увеличить концентрацию водорода в 2 раза?
4. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?
5. Константа равновесия K реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ при некоторой температуре равна 0,3. Вычислить концентрации компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальная концентрация NO_2 равна 9,2 г/л.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора?
2. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости реакции: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) изменение объема реакционного сосуда; г) введение в систему катализатора; д) изменение концентрации реагирующих веществ.

3. Увеличение скорости реакции с повышением температуры вызывается главным образом: а) увеличением средней кинетической энергии молекул; б) возрастанием числа активных молекул; в) ростом числа столкновений.
4. Какое влияние оказывает перемешивание на скорость протекания гетерогенной химической реакции?
5. Как изменится скорость прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, если общее давление в системе увеличить в 4 раза

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 6

РАСТВОРЫ. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ.



Растворы – это однородные гомогенные системы, состоящие из частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Растворенное вещество равномерно распределено в растворителе. **Раствор** может состоять из двух и более компонентов.

От механической смеси раствор отличается однородностью, от химического соединения – непостоянством состава.

Растворитель – это компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, а при одинаковом агрегатном состоянии компонентов находится в избытке.

В зависимости от агрегатного состояния раствор может быть газовым (то же, что смесь газов), жидким или твёрдым. Обычно, говоря о растворе, имеют в виду жидкий раствор.



В зависимости от цели для описания концентрации растворов используются разные физические величины.



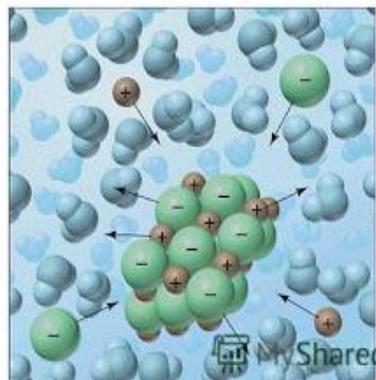
Ненасыщенный раствор — раствор, в котором концентрация растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, и в котором при данных условиях можно растворить ещё некоторое его количество.

Насыщенный раствор



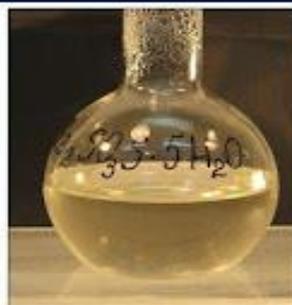
Находится в **равновесии** с **нерастворившимся** **веществом**

Содержание вещества при данных условиях **не меняется** со временем



Пересыщенный раствор

- ◆ **Пересыщенный** раствор содержит растворенного вещества больше, чем требуется для насыщения при данной температуре.



Разбавленный раствор — раствор с низким содержанием растворённого вещества. Отметим, что не всегда разбавленный раствор является ненасыщенным — например, насыщенный $0,0000134M$ раствор практически нерастворимого хлорида серебра является очень разбавленным.

Концентрированный раствор — раствор с высоким содержанием растворённого вещества в противоположность разбавленному раствору, содержащему малое количество растворённого вещества.



Граница между разбавленным и концентрированным растворами весьма условна



1. Рассчитать концентрацию раствора, полученного смешением 300г 10%-ного раствора хлороводорода и 400г 20%-ного раствора хлороводорода.

Решение: определяем массы растворенной HCl в каждом растворе:

$$m''_{\text{HCl}} = m'_{\text{р-ра}} \cdot C'_{\%} / 100\% = 300 \cdot 10 / 100 = 30\text{г};$$

$$m''_{\text{HCl}} = m''_{\text{р-ра}} \cdot C''_{\%} / 100\% = 400 \cdot 20 / 100 = 80\text{г}.$$

После смешивания

$$m_{\text{HCl}} = m'_{\text{HCl}} + m''_{\text{HCl}} = 30 + 80 = 110\text{г};$$

$$m_{\text{р-ра}} = m'_{\text{р-ра}} + m''_{\text{р-ра}} = 300 + 400 = 700\text{г}.$$

Определяем концентрацию полученного раствора:

$$C_{\%} = m_{\text{HCl}} \cdot 100\% / m_{\text{р-ра}} = 110 \cdot 100 / 700 = 15,7\%.$$



2. Какова концентрация серной кислоты в растворе, полученном смешиванием 200г 10%-ного раствора серной кислоты и 100г 5%-ного раствора сульфата натрия?

Решение: масса полученного раствора определяется как сумма масс смешанных растворов:

$$m_{\text{р-ра}} = m'_{\text{р-ра}} + m''_{\text{р-ра}} = 200 + 100 = 300\text{г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m'_{\text{р-ра}} \cdot C'_{\%} / 100\% = 200 \cdot 10 / 100 = 20\text{г}.$$

Далее определим концентрацию серной кислоты в полученном растворе:

$$C_{\%} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100\% / m_{\text{р-ра}} = 20 \cdot 100 / 300 = 6,67\%.$$



3. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2л 0,1н раствора?

Решение: $\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 3 = 98 / 3 = 32,7 \text{ г/моль};$

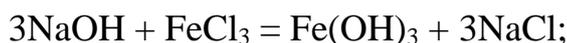
$$m_{\text{р.в-ва}} = C_{\text{н}} \cdot \mathcal{E}_{\text{р.в-ва}} \cdot V;$$

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,1 \cdot 32,7 \cdot 2 = 6,54 \text{ г.}$$



4. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа?

Решение: предложенный метод не требует обязательного написания уравнения реакции для осуществления таких расчетов.



$$n_{\mathcal{E}, \text{FeCl}_3} = m_{\text{FeCl}_3} / \mathcal{E}_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{н, NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / 1000.$$

Отсюда

$$V_{\text{NaOH}} = m_{\text{FeCl}_3} \cdot 1000 / \mathcal{E}_{\text{FeCl}_3} \cdot C_{\text{н, NaOH}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{FeCl}_3} = \text{FeCl}_3 / 3 = 162,5 / 3 = 54,1 \text{ г/моль};$$

$$V_{\text{NaOH}} = 2,7 \cdot 1000 / 54,1 \cdot 0,2 = 250 \text{ мл.}$$



5. Определить молярность 36,5%-ного раствора соляной кислоты ($\rho=1,18 \text{ г/мл}$).

Решение: воспользуемся первым и вторым членами последнего уравнения и выведем выражение для определения молярности:

$$C = C\% \rho_{\text{р-ра}} \cdot 1000 / 100\% \cdot M_{\text{HCl}} = 36,5 \cdot 1,18 \cdot 1000 / 1000 \cdot 36,5 = 11,8 \text{ моль/л}$$



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сколько миллилитров 98%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты?
2. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора?
3. Сколько FeCl_3 содержится в 20 мл 40%-ного раствора, плотность которого 1,133 г/мл? Какова молярная концентрация раствора?
4. Сколько миллилитров 0,5 н раствора щелочи требуется, чтобы осадить в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ всю медь, содержащуюся в 15 мл 1,2 н раствора CuCl_2 ?
5. Какой объем 92%-ной серной кислоты плотностью 1,83 г/см³ следует взять для приготовления 3 л 0,5 н раствора ?



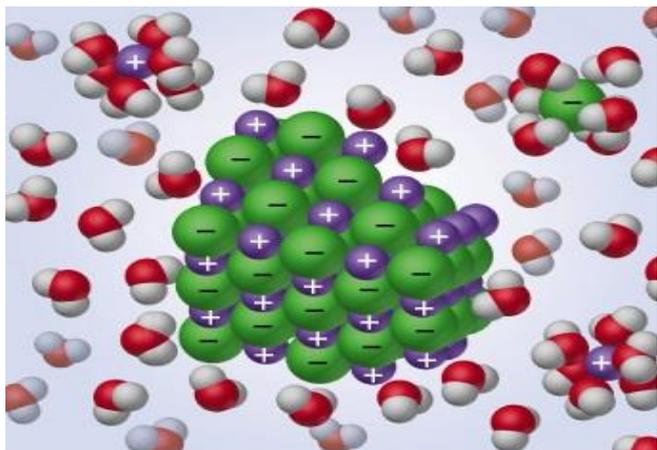
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. При одинаковой ли температуре будут замерзать 10%-ный раствор муравьиной кислоты и 10%-ный раствор уксусной кислоты?
2. Имеется 10%-ный раствор метанола CH_3OH и 10%-ный раствор этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Какой из этих растворов будет замерзать при более низкой температуре?
3. В 200г воды растворено: а) 31г карбамида; б) 90г глюкозы. Будет ли температура кипения этих растворов одинакова.
4. В радиатор автомобиля налили 9л воды и прибавили 2л метилового спирта ($\rho=0,8$ г/мл). При какой наименьшей температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет?
5. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100г воды растворить 9г глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 7

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.



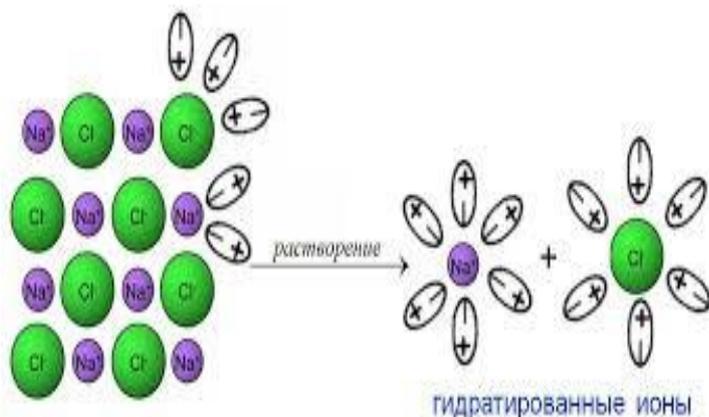
Электролитами являются вещества с сильно полярной ковалентной или ионной связью. К ним относятся соли, щёлочи, кислоты.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на том, что электролиты в растворах распадаются на ионы — диссоциируют.

Диссоциация электролитов в растворе происходит под действием полярных молекул растворителя; наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность. Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие степени диссоциации α , которая равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул N :

$$\alpha = n/N.$$





Гидролиз солей – это реакция обменного взаимодействия между **солями** (ионами солей) и водой (ионами воды). ... В зависимости от силы кислоты и основания, из которых образована соль, выделяют четыре случая гидролиза.

Гидролиз солей обратим. Обратная реакция – это нейтрализация кислот и оснований. Гидролизу подвергаются три типа солей:

- а) соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой (CuCl_2 , NH_2Cl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — гидролиз по катиону);
- б) соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (K_2CO_3 , Na_2S — гидролиз по аниону);
- в) соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ - гидролиз по катиону и по аниону).



1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов OH^- которого равна 10^{-9} моль/л ?

Решение: $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$,

$$\text{откуда } [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (10^{-5}) = 5;$$

$$\text{или } \text{pOH} = -\lg \text{OH}^- = -\lg (10^{-9}) = 9;$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \gg \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 9 = 5.$$



2. Каково значение рН раствора, концентрация ионов OH^- которого равна 10^{-9} моль/л ?

Решение: $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$,

$$\text{откуда } [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+] = -\lg[10^{-5}] = 5; \\ \text{или } \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(10^{-9}) = 9; \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \gg 14 - \text{pOH} = 14 - 9 = 5. \end{aligned}$$



2. Найти изотонический коэффициент для 0,2М раствора электролита, если известно, что в одном л этого раствора содержится $2,18 \cdot 10^{23}$ частиц (молекула или ионов) растворенного вещества.

Решение: число молекул электролита, взятых для приготовления 1л раствора, равно $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2 = 1,2 \cdot 10^{23}$; при этом в растворе образовалось $2,18 \cdot 10^{23}$ частиц растворенного вещества. Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз последнее число больше числа взятых молекул, т.е.:

$$i = 2,18 \cdot 10^{23} / 1,2 \cdot 10^{23} = 1,82$$



3. Растворимость гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 18°C равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при этой температуре.

Решение: при растворении каждого моля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в раствор переходит 1 моль ионов Mg^{2+} и вдвое больше ионов OH^- . Следовательно, в насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad [\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

Отсюда:

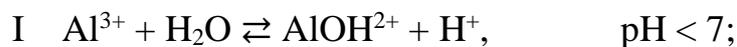
$$\text{ПР } \text{Mg}(\text{OH})_2 = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$



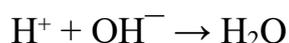
4. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 .

Решение: так как данные соли противоположного типа – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ образована слабым основанием и сильной кислотой, а Na_2CO_3 образована

сильным основанием и слабой кислотой, то при растворении в воде они дают разную реакцию растворов:



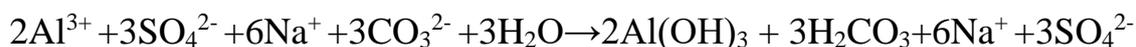
При сливании растворов происходит взаимная нейтрализация:



Это смещает оба равновесия вправо, и становятся возможными следующие стадии гидролиза:

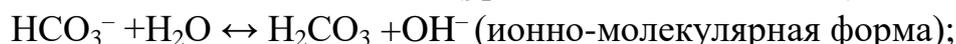


В итоге происходит полный гидролиз:



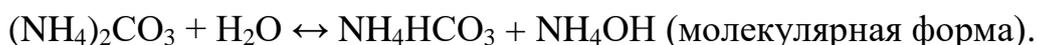
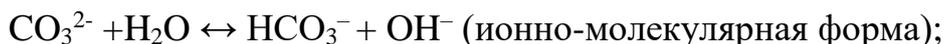
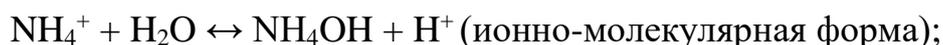
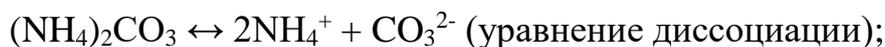
5. Написать в молекулярной и в ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза KHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Указать реакцию среды.

Решение: а) KHCO_3 – кислая соль сильного основания и слабой кислотой гидролизуеться по аниону:



При гидролизе соли образуется избыток ионов OH^- , которые придают раствору щелочную среду, $\text{pH} > 7$.

б) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – соль слабого основания и слабой кислоты, гидролизуется как по катиону, так и по аниону:

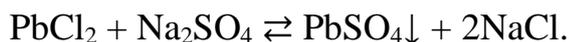
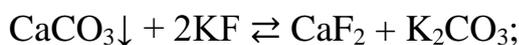


Гидролиз по аниону в основном протекает по 1-ой ступени. При гидролизе соли образуется дополнительное количество ионов H^+ и OH^- , которые, связываясь, образуют молекулы $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Раствор приобретает нейтральную среду, $\text{pH} = 7$. Но так как $K_{\text{ДП}}(\text{H}_2\text{CO}_3) < K_{\text{Д}}(\text{NH}_4\text{OH})$ или $4,7 \cdot 10^{-11} < 1,8 \cdot 10^{-5}$, то преимущественно будет протекать гидролиз соли по аниону и в растворе будет наблюдаться некоторый избыток ионов OH^- , что придаёт ему слабощелочную среду, $\text{pH} > 7$.

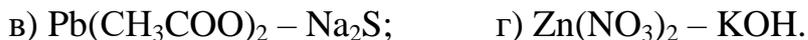
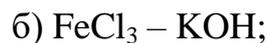


ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислить pH 0,01н раствора уксусной кислоты, степень диссоциации которой в растворе равна 4,2 %.
2. В каком направлении смещено равновесие в следующих ионообменных реакциях:



3. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей: NaNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Li_3PO_4 , Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl .
4. Написать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ:



5. Написать уравнения реакций совместного гидролиза следующих солей:

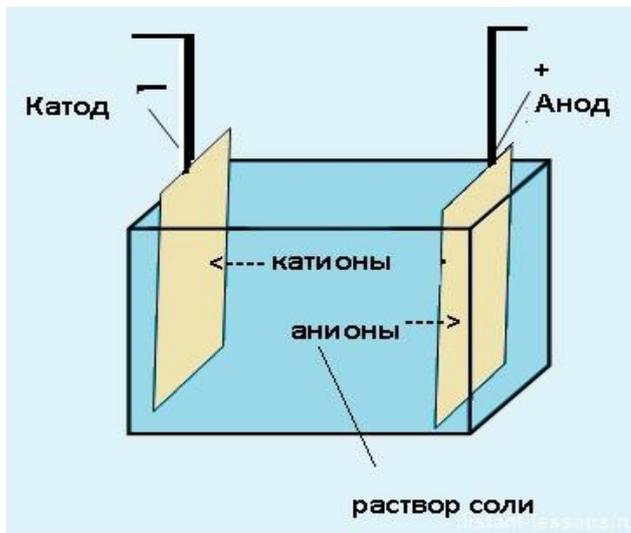


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем обусловлена электрическая проводимость растворов электролитов?
2. Дайте определения понятий «электролит», «электролитическая диссоциация», «степень диссоциации». Классификация электролитов. Сильные и слабые электролиты. Количественные характеристики силы электролитов. От каких факторов зависит степень диссоциации электролита в растворе?
3. Каковы условия необратимости реакций обмена?
4. Какие существуют методы определения pH в растворе?
5. Что называется гидролизом солей? Какие факторы способствуют меньшему протеканию гидролиза солей?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.
ЭЛЕКТРОЛИЗ.



6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

$$3\overset{+2}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}} + \overset{+3}{\text{Fe}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3 = 3\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}}_2 + 2\overset{0}{\text{Fe}}$$

↑ окисление ↓
↓ восстановление ↑

восстано- витель окислитель

6e⁻

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1. Отдает электроны | 1. Принимает электроны |
| 2. Повышает степень окисления | 2. Понижает степень окисления |
| 3. Окисляется | 3. Восстанавливается |

$$\overset{+2}{\text{C}} - 2e^- \rightarrow \overset{+4}{\text{C}} \quad 3 \quad \text{окисление}$$

$$\overset{+3}{\text{Fe}} + 3e^- \rightarrow \overset{0}{\text{Fe}} \quad 2 \quad \text{восстановление}$$

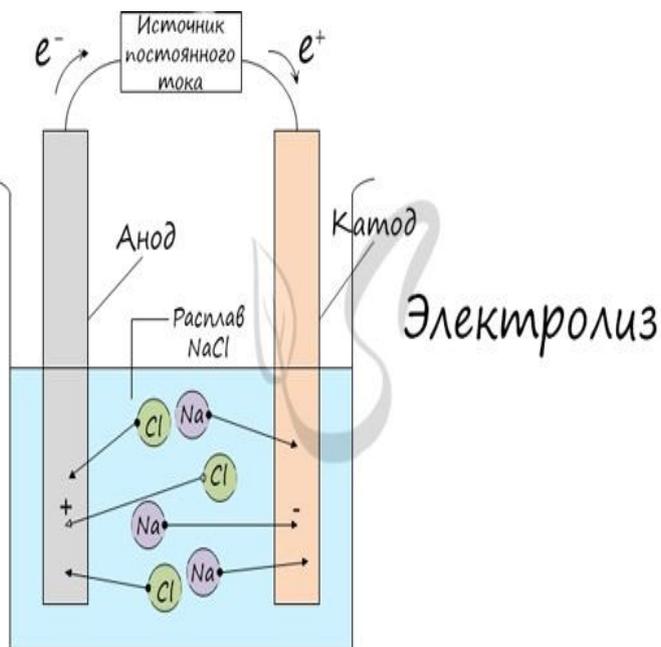
$$3\overset{+2}{\text{C}} + 2\overset{+3}{\text{Fe}} \rightarrow 3\overset{+4}{\text{C}} + 2\overset{0}{\text{Fe}}$$

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР), также редокс (сокр. англ. *redox*, от *reduction-oxidation* — восстановление-окисление) — встречно-параллельные химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ (или ионов веществ), реализующиеся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем (акцептором) и атомом-восстановителем

В процессе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдаёт электроны, то есть *окисляется*; окислитель присоединяет электроны, то есть *восстанавливается*. Причём любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой единство двух противоположных превращений —

окисления и восстановления, происходящих одновременно и без отрыва одного от другого.

Электролиз — физико-химический процесс, состоящий в выделении на *электродах* составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав *электролита*.



Электролиз является одним из лучших способов золочения или покрытия металла медью, золотом.



Упорядоченное движение ионов в проводящих жидкостях происходит в электрическом поле, которое создаётся *электродами* — проводниками, соединёнными с полюсами источника электрической энергии. *Катодом* при электролизе называется отрицательный электрод, *анодом* — положительный. Положительные ионы *катионы* (ионы металлов, водородные ионы, ионы аммония и др.) — движутся к катоду, отрицательные

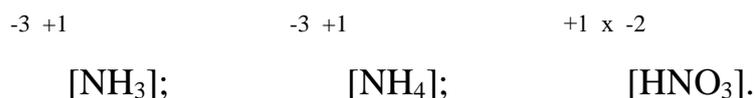
ионы — *анионы* (ионы кислотных остатков и гидроксильной группы) — движутся к аноду.

Электролиз широко применяется для получения многих веществ (металлов, водорода, хлора и др.), при нанесении металлических покрытий (гальваностегия), воспроизведении формы предметов (гальванопластика).



1. Определить степень окисления азота в следующих молекулах и ионах: N_2 , NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 , NO_3^- , NO_2^- .

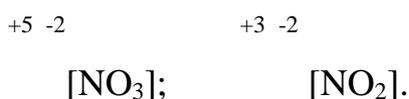
Решение: при определении степени окисления элемента пользуемся правилом: сумма степеней окисления всех элементов равна заряду частицы (для молекулы 0, а для иона – заряд иона). Известно, что степень окисления водорода равна +1, а степень окисления кислорода равна -2 (кроме перекисных соединений). N_2^0 – степень окисления азота, равна 0.



Для HNO_3 составим уравнение:

$$+1+x+3(-2) = 0;$$

$$x = +5 \text{ (степень окисления N в } HNO_3\text{);}$$



2. Найти среди указанных веществ такие, которые могут выполнять роль: только окислителя; только восстановителя; окислителя и восстановителя.

Решение: сгруппировать вещества по способности их выполнять определенную роль в ОВ реакциях: $FeCl_2$, $FeCl_3$, O_2 , H_2 , HNO_3 , HNO_2 , KNO_2 , $KMnO_4$, KI , H_2S , Zn , Cl_2 , HCl , MnO_2 . Решение. Пользуемся следующим правилом: молекулы, атомы которых могут лишь повышать свои степени окисления, играют роль только восстановителей; молекулы, атомы которых могут лишь понижать свои степени окисления, играют роль только окислителей; молекулы,

атомы которых могут повышать и понижать свои степени окисления, могут играть роль как окислителей, так и восстановителей.



Только окислители – O_2 , $KMnO_4$, HNO_3 , $FeCl_3$;



Только восстановители – H_2 , KI , H_2S , Zn , $FeCl_2$;



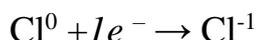
Окислители и восстановители – HNO_2 , KNO_2 , MnO_2 , HCl .

По каждому веществу необходимо дать подробное объяснение. Например, HCl – и окислитель, и восстановитель, потому что $H^+ + 1e = H^0$ – процесс восстановления (окислитель); $Cl^- - 1e = Cl^0$ – процесс окисления (восстановитель). Таким образом, HCl – окислитель за счет H^+ и восстановитель за счет Cl^- .

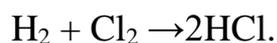


3. Привести примеры реакций, в которых хлор:
 а) проявляет окислительные свойства;
 б) проявляет восстановительные свойства;
 в) подвергается окислительно-восстановительному диспропорционированию.

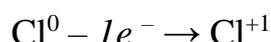
Решение: 1) а) для того чтобы хлор проявлял окислительные свойства, он должен понижать свою степень окисления



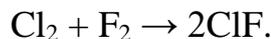
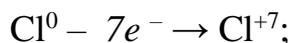
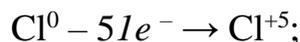
Например: $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$;



б) восстановительные свойства хлор будет проявлять тогда, когда он будет повышать свою степень окисления, например, до Cl^{+1} :



или же $Cl^0 - 3e^- \rightarrow Cl^{+3}$;



в) диспропорционирование предполагает одновременно повышение и понижение степени окисления, например:



4. Уравнять окислительно-восстановительную реакцию методом электронного баланса.

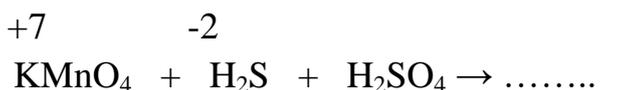


Решение: 1) среди участвующих в реакции веществ находим окислитель и восстановитель.

В KMnO_4 марганец проявляет свою максимальную степень окисления (+7), значит, он может быть только окислителем.

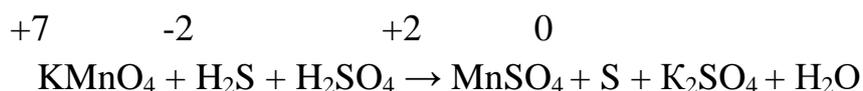
В H_2S сера проявляет свою минимальную степень окисления (-2), значит, она может быть только восстановителем.

H_2SO_4 в этой реакции служит для создания кислой среды:

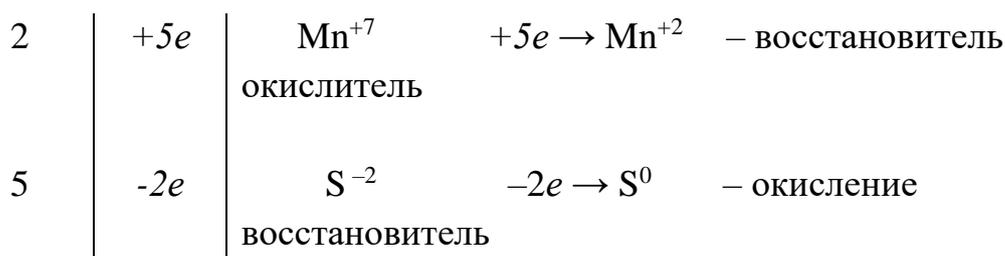


окислитель восстановитель среда

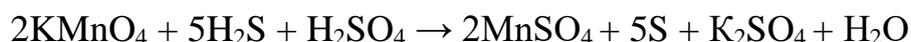
2) в случае отсутствия продуктов реакции определяем их, основываясь на знании степеней окисления элементов и химических свойств, участвующих в реакции веществ. В кислой среде KMnO_4 восстанавливается до Mn^{+2} , а H_2S окисляется до S^0 . Кроме того, образуются K_2SO_4 и H_2O :



3) составляем электронный баланс согласно закону сохранения заряда (число электронов, принятых окислителем, должно равняться числу электронов, отданных восстановителем):



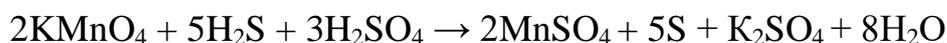
4) расставляем соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем до и после реакции:



5) уравниваем число атомов металлов, не участвующих в окислении-восстановлении. В данной реакции – это атомы К, число которых уже уравнено.

6) уравниваем кислотные остатки, не участвующие в окислении-восстановлении. В данной реакции – это SO₄⁻²:

7) уравниваем число атомов водорода:

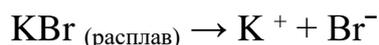


8) проверяем число атомов кислорода. Если число атомов кислорода не уравнено, ошибку в уравнении следует начинать искать с первого этапа.

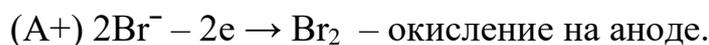


5. Описать анодный и катодный процессы электролиза расплава бромида калия.

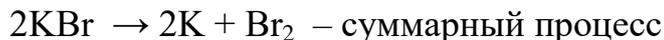
Решение: в расплавленной массе происходит термическая ионная диссоциация этого вещества:



Процессы, происходящие на электродах, следующие:

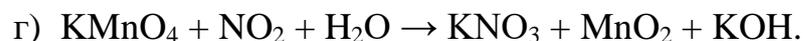
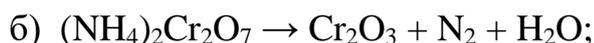


эл. ток



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить степени окисления серы в следующих соединениях: SO_2 , H_2S , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , Al_2S_3 , SO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
2. Уравнять ОВ реакции методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель, определить, какие из них можно отнести к реакциям диспропорционирования, внутримолекулярного или межмолекулярного окисления-восстановления:



3. Дописать окислительно-восстановительные реакции. Определить, какие из соединений d-металлов выполняют роль окислителей, какие – восстановителей:
 $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

4. По степени окисления определить характер оксидов и гидроксидов d-металлов. Показать с помощью уравнений реакций химические свойства данных соединений: TiO , V_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3 .

5. Дописать уравнения следующих реакций и уравнять методом электронного баланса: $\text{Ti} + \text{HNO}_3_{\text{конц.}} \rightarrow \dots$; $\text{Ti} + \text{HNO}_3_{\text{разб.}} \rightarrow \dots$



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как определить с.о. для элементов, входящих в состав молекул или сложных ионов? Приведите примеры?
2. Что называется окислителем? Какие элементы или их соединения с точки зрения строения электронной оболочки атома проявляют окислительные свойства?

3. Что называется восстановителем? Какие элементы или их соединения с точки зрения строения электронной оболочки атома проявляют восстановительные свойства?
4. Что происходит с окислителем и восстановителем во время окислительно-восстановительных процессов?
5. Какой баланс должен выдерживаться в окислительно-восстановительных реакциях? Как это достигается?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 9

ЭЛЕМЕНТЫ I –А И II- АГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Элементы I группы в периодической таблице – щелочные металлы химических элементов (по устаревшей классификации – элементы главной подгруппы I группы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr и унуненний Uue. При растворении щелочных металлов в воде образуются растворимые гидроксиды, называемые щелочами.

9.1. Общая характеристика щелочных металлов

В периодической системе особенность строения атомов щелочных металлов заключается в том, что они содержат один электрон на внешнем энергетическом уровне: их электронная конфигурация ns^1 . Для всех щелочных металлов характерны восстановительные свойства.

Атомы щелочных металлов на внешнем квантовом слое имеют один электрон и поэтому в соединениях с другими элементами щелочные металлы всегда одновалентны, степень окисления равна (+1). Электронная конфигурация в общем виде где n – номер периода, в котором находится металл.

На свежем срезе они имеют белый цвет с серебристым металлическим блеском, который на воздухе быстро исчезает вследствие окисления кислородом воздуха. Поэтому их хранят под слоем керосина или бензина. Они относятся к легким металлам. Металлические K, Rb, Cs самопроизвольно загораются на воздухе.

Таблица -9.1

Электронное строение и физические свойства

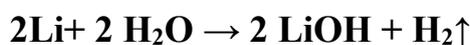
| Атомный номер | Название | Валент-ные электро-ны | t пл. °С | t кип.°С | ρ , г/см ³ | Радиус атома, нм |
|---------------|------------|-----------------------|----------|----------|----------------------------|------------------|
| 3 | Литий Li | 2s' | 180,5 | 1347 | 0,531 | 0,157 |
| 11 | Натрий Na | 3s' | 97,9 | 882,9 | 0,97 | 0,191 |
| 19 | Калий K | 4s ¹ | 63,65 | 774 | 0,859 | 0,236 |
| 27 | Рубидий Rb | 5s ¹ | 38,4 | 688 | 1,53 | 0,253 |
| 55 | Цезий Cs | 6s ¹ | 28,4 | 678 | 1,88 | 0,274 |
| 87 | Франций Fr | 7s ¹ | — | — | | - |

Пары щелочных металлов интенсивно окрашивают пламя: литий – в карминно-красный цвет, натрий - в желтый, калий - в фиолетовый, рубидий – в фиолетово-розовый, цезий - в голубой или фиолетово-красный. Радиоактивные изотопы: ⁴⁰K, $t_{1/2}=1,277 \cdot 10^9$ лет; ⁸⁷Rb, $t_{1/2}=4,75 \cdot 10^{10}$ лет; ²²³Fr, $t_{1/2}=21,8$ мин.

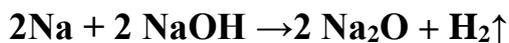
Щелочные металлы встречаются в природе в форме соединений, содержащих однозарядные катионы. Многие минералы содержат в своём составе металлы главной подгруппы I группы. Например, ортотлаз, или полевой шпат, состоит из алюмосиликата калия $K_2[Al_2Si_6O_{16}]$, аналогичный минерал, содержащий натрий — альбит — имеет состав $Na_2[Al_2Si_6O_{16}]$. В морской воде содержится хлорид натрия NaCl, а в почве — соли калия — сильвин KCl, сильвинит NaCl • KCl, карналлит KCl • MgCl₂ • 6H₂O, полигалит K₂SO₄ • MgSO₄ • CaSO₄ • 2H₂O.

Химические свойства щелочных металлов.

1. Взаимодействие с водой. Важное свойство щелочных металлов — их высокая активность по отношению к воде. Литий, натрий и калий легче воды и плавают на её поверхности, реагируя с ней. Наиболее спокойно (без взрыва) реагирует с водой литий:



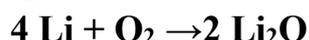
Для получения оксидов натрия и калия нагревают смеси гидроксида, пероксида или надпероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:



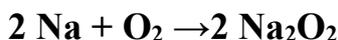
Для кислородных соединений щелочных металлов характерна следующая законно-мерность: При проведении аналогичной реакции натрий горит жёлтым пламенем и происходит небольшой взрыв. Калий ещё более активен: в этом случае взрыв гораздо сильнее, а пламя окрашено в фиолетовый цвет.

9.2. Взаимодействие с кислородом.

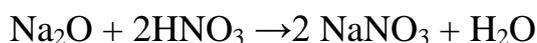
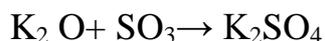
Продукты горения щелочных металлов на воздухе имеют разный состав в зависимости от активности металла. Только литий сгорает на воздухе с образованием оксида стехиометрического состава:



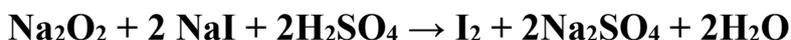
При горении натрия в основном образуется пероксид Na_2O_2 с небольшой примесью надпероксида NaO_2 :



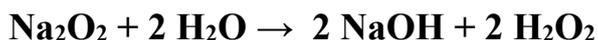
Для тяжёлых щелочных металлов характерно образование довольно устойчивых озонидов состава ЭО_3 . Оксиды щелочных металлов обладают всеми свойствами, присущими основным оксидам: они реагируют с водой, кислотными оксидами и кислотами:



Пероксиды и надпероксиды проявляют свойства сильных окислителей:



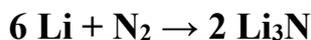
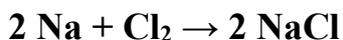
Пероксиды и надпероксиды интенсивно взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды:



9.3. Взаимодействие с другими веществами.

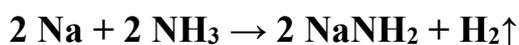
Щелочные металлы реагируют со многими неметаллами. При нагревании они соединяются с водородом с образованием гидридов, с галогенами, серой, азотом,

фосфором, углеродом и кремнием с образованием, соответственно, галогенидов, сульфидов, нитридов, фосфидов, карбидов и силицидов:

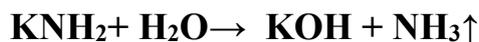


При нагревании щелочные металлы способны реагировать с другими металлами, образуя интерметаллиды. Активно (со взрывом) реагируют щелочные металлы с кислотами.

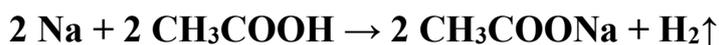
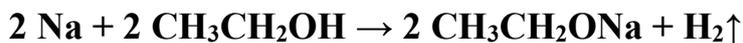
Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке и его производных — аминах и амидах:



При растворении в жидком аммиаке щелочной металл теряет электрон, который сольватируется молекулами аммиака и придаёт раствору голубой цвет. Образующиеся амиды легко разлагаются водой с образованием щёлочи и аммиака:



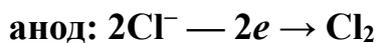
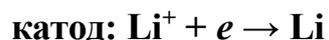
Щелочные металлы взаимодействуют с органическими веществами спиртами (с образованием алкоголятов) и карбоновыми кислотами (с образованием солей):



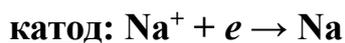
4. Качественное определение щелочных металлов. Поскольку потенциалы ионизации щелочных металлов невелики, то при нагревании металла или его соединений в пламени атом ионизируется, окрашивая пламя в определённый цвет.

9.4. Получение щелочных металлов

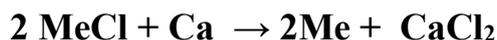
1. Для получения щелочных металлов используют в основном электролиз расплавов их галогенидов, чаще всего — хлоридов, образующих природные минералы:



2. Иногда для получения щелочных металлов проводят электролиз расплавов их гидроксидов:



3. Щелочной металл может быть восстановлен из соответствующего хлорида или бромид кальцием, магнием, кремнием и др. восстановителями при нагревании под вакуумом до 600-900 °С:



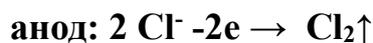
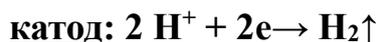
Чтобы реакция пошла в нужную сторону, образующийся свободный щелочной металл (Me) должен удаляться путём отгонки. Аналогично возможно восстановление цирконием из хромата. Известен способ получения натрия восстановлением из карбоната углём при 1000 °С в присутствии известняка.

Поскольку щелочные металлы в электрохимическом ряду напряжений находятся левее водорода, то электролитическое получение их из растворов солей невозможно; в этом случае образуются соответствующие щёлочи и водород.

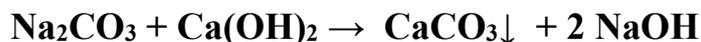
9.5. Соединения щелочных металлов

Гидроксиды

Для получения гидроксидов щелочных металлов в основном используют электролитические методы. Наиболее крупнотоннажным является производство гидроксида натрия электролизом концентрированного водного раствора поваренной соли:

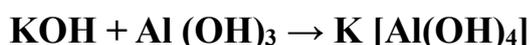
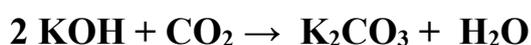
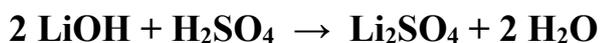


Прежде щёлочь получали реакцией обмена:



Получаемая таким способом щёлочь была сильно загрязнена содой Na_2CO_3 .

Гидроксиды щелочных металлов — белые гигроскопичные вещества, водные растворы которых являются сильными основаниями. Они участвуют во всех реакциях, характерных для оснований — реагируют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами:



Гидроксиды щелочных металлов при нагревании возгоняются без разложения, за исключением гидроксида лития, который так же, как гидроксиды металлов главной подгруппы II группы, при прокаливании разлагается на оксид и воду:



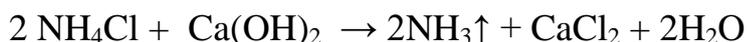
Гидроксид натрия используется для изготовления мыла, синтетических моющих средств, искусственного волокна, органических соединений, например фенола.

9.6 Карбонаты

Важным продуктом, содержащим щелочной металл, является сода Na_2CO_3 . Основное количество соды во всём мире производят по методу Сольве, предложенному ещё в начале XX века. Суть метода состоит в следующем: водный раствор NaCl, к которому добавлен аммиак, насыщают углекислым газом при температуре 26—30 °С. При этом образуется малорастворимый гидрокарбонат натрия, называемый питьевой содой:



Аммиак добавляют для нейтрализации кислотной среды, возникающей при пропускании углекислого газа в раствор, и получения гидрокарбонат-иона HCO_3^- , необходимого для осаждения гидрокарбоната натрия. После отделения питьевой соды раствор, содержащий хлорид аммония, нагревают с известью и выделяют аммиак, который возвращают в реакционную зону:



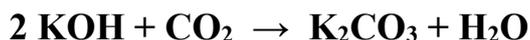
Таким образом, при аммиачном способе получения соды единственным отходом является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение.

При прокаливании гидрокарбоната натрия получается кальцинированная, или стиральная, сода Na_2CO_3 и диоксид углерода, используемый в процессе получения гидрокарбоната натрия:



Основной потребитель соды — стекольная промышленность.

В отличие от малорастворимой кислой соли NaHCO_3 , гидрокарбонат калия KHCO_3 хорошо растворим в воде, поэтому карбонат калия, или поташ, K_2CO_3 получают действием углекислого газа на раствор гидроксида калия:



Поташ используют в производстве стекла и жидкого мыла.

Литий — единственный щелочной металл, для которого не получен гидрокарбонат. Причина этого явления в очень маленьком радиусе иона лития, который не позволяет ему удерживать довольно крупный ион HCO_3^- .

9.7. Элементы II-группы периодической системы

Элементы главной подгруппы II группы периодической системы

Д.И.Менделеева Бериллий Be, магний Mg и щелочно-земельные металлы: кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra - (табл. -9.2).

Таблица - 9.2

Электронное строение и физические свойства

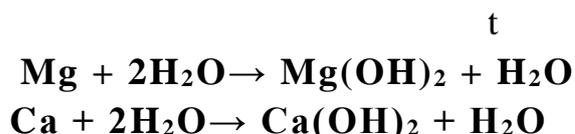
| Атом- ный номер | Название и символ элемента | Атомная масса | Валент- ные электроны | t пл, °C | t кип. °C | ρ г/см ³ | Радиус атома, нм |
|-----------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------------|----------|--------------|-----------------------------|------------------------|
| 4 | Бериллий Be | 9,01 | 2s ² | 1283 | 2970 | 1,86 | 0,113 |
| 11 | Магний Mg | 243 | 3s ² | 649,5 | 1120 | 1,74 | 0,16 |
| 19 | Кальций Ca | 40,08 | 4s ² | 850 | 1487 | 1,54 | 0,2 |
| 27 | Стронций Sr | 87,62 | 5s ² | 770 | 1367 | 2,67 | 0,213 |
| 55 | Барий Ba | 137,34 | 6s ² | 710 | 1637 | 3,61 | 0,25 |
| 87 | Радий Ra | 226 | 7s ² | 700 | 1140 | - | - |

Атомы этих элементов на внешнем квантовом слое имеют два спаренных s-электрона. Общая электронная конфигурация ns². При возбуждении атомов один s-электрон переходит на p - подуровень, поэтому металлы главной подгруппы II группы двухвалентны и степень окисления в соединениях с другими элементами равна (+2). Это мягкие металлы. В свободном состоянии в природе не встречаются. Бериллий и магний по свойствам несколько отличаются от них. Он имеет высокую температуру плавления и кипения, малую электрическую проводимость. Соединения бериллия - ядовиты! У бериллия есть сходство с алюминием, а у магния с цинком. У магния металлические свойства выражены сильнее, чем у бериллия. Он более склонен к образованию ионных связей. Легко окисляется галогенами при комнатной температуре, а при нагревании - серой и азотом. Реакция горения магния сопровождается образованием оксида MgO, тугоплавкого вещества. На воздухе

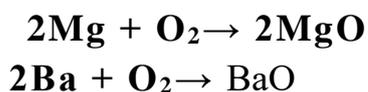
неустойчивы (кроме бериллия), покрываются оксидной пленкой. Кальций, стронций и барий хранят без доступа воздуха в герметически закрытых сосудах. При нагревании щелочно - земельные металлы энергично реагируют с водородом, галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием. Кальций, стронций и барий разлагают воду при обычной температуре с выделением водорода и образованием гидроксидов, а магний и бериллий - только при нагревании. С растворами кислот все они реагируют с образованием соответствующей соли.

Химические свойства. Элементы II-группы очень реакционноспособны. Металлы главной подгруппы II группы - сильные восстановители; в соединениях проявляют только степень окисления (+2). Активность металлов и их восстановительная способность увеличивается в ряду: Be-Mg-Ca-Sr-Ba.

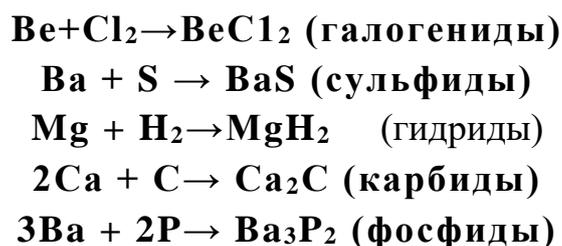
1. Реакция с водой. В обычных условиях поверхность Be и Mg покрыты инертной оксидной пленкой, поэтому они устойчивы по отношению к воде. В отличие от них, Ca, Sr и Ba растворяются в воде с образованием гидроксида, которые являются сильными основаниями:



2. Реакция с кислородом. Все металлы образуют оксиды RO, барий - оксид - BaO:

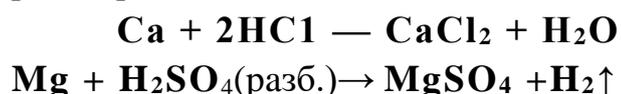


3. С другими неметаллами образуются бинарные соединения:



бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами:

4. Все металлы растворяются в кислотах



Бериллий также растворяется в водных растворах щелочей:



Качественная реакция на катионы щелочноземельных металлов - окрашивание пламени в следующие цвета: Ca^{2+} - темно-оранжевый

Sr^{2+} -темно-красный Ba^{2+} светло-зеленый. Катион Ba^{2+} обычно открывают обменной реакцией с серной кислотой или ее солями: сульфат бария - белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах. Важные соединения: CaO - оксид кальция, негашеная известь, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -гидроксид кальция, гашёная известь, известковая вода, суспензию называют известковым молоком; CaCO_3 - карбонат кальция-мел, мрамор; MgO -жженая магнезия; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -минерал-гипс; $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -алебастр-применяются в строительстве. Сульфат бария BaSO_4 благодаря нерастворимости и способности задерживать рентгеновские лучи, применяют для диагностики заболеваний желудочно-кишечного тракта.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Из элементов первой группы какой проявляет самое сильное металлическое свойства?
 - а) Na
 - б) K
 - в) Rb
 - г) Fr
- Укажите, какие два вещества могут взаимодействовать с гидроксидом калия?
 - а) Cl_2 , KCl
 - б) ZnCl_2 , HCl
 - в) MgCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 - г) CaSO_4 , FeO
- При окислении какого щелочного металла образуется оксид?
 - а) литий
 - б) натрий
 - в) Калий
 - г) рубидий
- Определить какие ионы являются качественными для иона Cu^{2+} ?
 - а) Cl^- и I^-
 - б) OH^- и S^{2-}
 - в) NO_3^- и SO_4^{2-}
 - г) SO_4^{2-} и Cl^-
- Какой метод применяется для получения металлического натрия из хлорида натрия?
 - а) алюминотермический
 - б) карботермический
 - в) электролиз водного раствора
 - г) электролиз расплава
- Какое вещество остаётся при термическом разложении малахита?
 - а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - б) CuCO_3
 - в) CuO
 - г) Cu
- При одно ступенчатой диссоциации какого соединения образуется ион серы?
 - а) сульфат натрия
 - б) сульфит натрия
 - в) сульфид натрия
 - г) Гидросульфид натрия
- Какое соединение вступает в реакцию с гидроксидом калия?
 - а) KCl
 - б) HCl
 - в) FeO
 - г) KNO_3
- Какое вещество вступает в реакцию с карбонатом калия?
 - а) KOH
 - б) CaCO_3
 - в) HCl
 - г) $\text{Fe}(\text{OH})_3$

10. Определить объём в литрах (н.у.) выделенного водорода 0,1 моль щелочного металла в воде?
11. Напишите электронные формулы s-элементов второй группы. Какой из них амфотерен, какой радиоактивен, какие называются щелочно-земельными элементами? Как изменяются характеристики атомов и свойства элементов в ряду Be – Mg – Ca – Sr – Ba?
12. Какие соединения s-элементов второй группы являются природными соединениями, какие из них используются в хозяйственной деятельности человека, как получают из природных соединений простые вещества?
13. В чём состоит сходство и отличие щелочных и щелочноземельных металлов? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
14. Опишите взаимодействия бериллия, магния, кальция, стронция и бария с кислородом и галогенами и отношение образующихся соединений к воде, кислотам и щелочам.
15. Опишите взаимодействия бериллия, магния, кальция, стронция и бария с водородом, азотом, серой и углеродом и отношение образующихся соединений к воде, кислотам и щелочам.
16. Чем отличается бериллий и его соединения от его аналогов и как это отличие объясняется? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Многие химические элементы находятся на Земле в виде солей. Приведите пять – шесть примеров таких солей и их минералогические названия. Какие из этих солей непосредственно используются в хозяйственной деятельности людей, а какие являются сырьем для получения простых веществ и химических соединений?
2. Какие минералогические названия имеют природные соединения NaCl, KCl, CaF₂, MgF₂, MgCl₂, MgCl₂·6H₂O и KCl·MgCl₂·6H₂O? К какому типу минералов они относятся? Какое практическое значение имеют три первых минерала?
3. Шкалой какого физического свойства веществ является данный ряд минералов: тальк – ортоклаз – гипс – кварц – кальцит – топаз – флюорит – корунд – апатит – алмаз? Приведите формулы этих минералов.

4. Каков состав атмосферного воздуха? Объемная доля радиоактивного элемента радона в воздухе равна $6 \cdot 10^{-18}$. Сколько атомов радона содержится в одном см³ воздуха? В каком объеме воздуха содержится один моль радона?
5. Исходя из положения элементов в периодической системе, объясните, у какого из гидро-кислов основные свойства выражены в большей степени: а) NaOH или KOH; б) NaOH или Mg(OH)₂; в) Sc(OH)₃ или La(OH)₃? Вычислите объем 2 М раствора щелочи, получаемый из 200 г кристаллического гидроксида натрия.
6. Напишите уравнения реакций хрома с раствором и с расплавом KOH при недостатке и при избытке щелочи. Какая масса KOH потребуется для взаимодействия с 260 г хрома в каждом случае?
7. Напишите уравнения реакций серы, фтора и хлора с гидроксидом калия и укажите их тип. Вычислите массу каждого реагента, взаимодействующую с одним литром 40%-го раствора KOH (плотность раствора $\rho = 1,40$).
8. Опишите и подтвердите уравнениями реакций химические свойства щелочных металлов.
9. Используя методы ВС и МО, объясните образование двухатомных молекул щелочных металлов. При каких условиях они существуют? Как изменяется энергия связи в ряду Li₂ – Na₂ – K₂ – Rb₂ – Cs₂?
10. Какая масса натрия образуется при электролизе одной тонны расплавленной эвтектической смеси NaCl + CaCl₂, в которой массовая доля хлорида натрия составляет 45 %? 11. Какое количество электричества затрачивается на проведение электролиза, если выход по току равен 75 %?
12. Почему при температуре выше 400 °С менее активный металл натрий вытесняет более активный калий из расплавленного гидроксида калия? Какое практическое применение имеет эта реакция?
13. Почему при температуре выше 800 °С менее активный металл натрий вытесняет более активный калий из расплавленного хлорида калия? Какое практическое применение имеет эта реакция?
14. Проведите термодинамические расчёты, доказывающие возможность использования натрия для металлотермического получения титана из TiCl₄. Какие другие металлы получают натрий термическим восстановлением? Почему щелочные металлы не применяются для восстановления других металлов из водных растворов солей?
15. Какие соединения образуются при сгорании щелочных металлов в кислороде и как они взаимодействуют с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций для лития, натрия, калия, рубидия и цезия.

16. Как, имея металлический натрий и кислород, можно получить сначала Na_2O_2 , а затем Na_2O ? С помощью какого реактива можно идентифицировать эти соединения? Напишите уравнения реакций.

18. Какой объём (н.у.) углекислого газа может поглотить 1 кг пероксида натрия и какой объём кислорода при этом выделится?

19. Напишите продукты окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида натрия и укажите, чем является Na_2O_2 (восстановителем или окислителем?) в каждой из этих реакций:



20. Пероксид натрия взаимодействует с порошкообразным алюминием с образованием метаалюмината, с оксидом хрома (III) – хрома-та, с диоксидом марганца – манганата, с оксидом углерода (II) – карбоната. Напишите уравнения этих реакций.

21. Напишите формулы оксида, пероксида, надпероксида и озонида калия. Какие ионы находятся в узлах кристаллических решёток этих соединений?

22. Как называется соединение KO_2 и как оно взаимодействует с водой и с углекислым газом? Какой объём CO_2 взаимодействует с 1 кг KO_2 и какой объём кислорода при этом выделяется? Какое практическое применение может иметь эта реакция?

23. Вычислите энергию Гиббса (при стандарт-ных условиях) для реакций оксидов всех (кроме франция) щелочных металлов с водой:



Какой вывод можно сделать по результатам этих вычислений?

24. Напишите уравнения всех реакций, протекающих при хранении натрия на открытом воздухе.

25. Напишите уравнения и названия продуктов реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Как изменяется степень окисления атомов окислителя в каждой из этих реакций? Что образуется при взаимодействии получаемых соединений с водой?

26. При взаимодействии с водой щелочного металла массой 5,75 г выделилось 2,8 л газа (н.у.). Какой металл взаимодействовал с водой?

27. Сплав лития с рубидием массой 13,3 г при взаимодействии с водой выделяет 1,04 г водорода. Определите состав сплава, ответ выразите в %.

28. При взаимодействии с водой 6,2 г сплава калия с другим щелочным металлом образуется 2,24 г водорода (н.у.). Какой щелочной металл находится в сплаве с калием, если состав сплава – эквимольный?

29. В сосуд, содержащий 100 мл воды, поместили 4,6 г металлического натрия. Вычислите массовую долю NaOH в полученном растворе.

30. При взаимодействии одной тонны карбоната натрия с гашёной известью было получено 700 кг NaOH. Определите выход продукта.

31. Какая масса KOH получится при взаимодействии достаточного количества гашёной извести с 500 кг поташа, если выход продукта составляет 90 %?

32. При электролизе раствора хлорида натрия (сила тока 500 А; время электролиза 10 ч) было получено 50 кг 14%-го раствора гидроксида натрия. Определите выхода по току.

33. Составить уравнения химических реакций, написать продукты реакции, дать им названия по международной номенклатуре, указать тип химической реакции, составить ионно-молекулярные уравнения (для реакций в растворах), для окислительно-восстановительных реакций составить уравнения электронного баланса, а для реакций в растворах - ионно - электронные уравнения (методом полуреакций).

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | 11. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}}$ |
| 2. $\text{LiCl} \xrightarrow{\text{электролиз}}$ | 12. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 3. $\text{LiH} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 13. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 4. $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 14. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 5. $\text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow$ | 15. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ |
| 6. $\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 16. $\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ |
| 7. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na} \rightarrow$ | 17. $\text{NaOH} + \text{S} \rightarrow$ |
| 8. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow p t,$ | 18. $\text{NaOH} + \text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow$ |
| 9. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ | 19. $\text{NaOH} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow$ |
| 10. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 20. $\text{NaF} + \text{AlF}_3 \rightarrow$ |

34. Магний сгорает не только в кислороде, но может гореть и в атмосфере углекислого газа. Напишите уравнение реакции и подтвердите расчётом возможность её самопроизвольного протекания при 1000 К.

35. Магний применяется в качестве восстановителя при получении титана из TiCl_4 . Какую массу титана можно получить с помощью 100 кг магния? Какие другие металлы получают магнийтепмическим способом?

36. Почему магний устойчив к действию воды при обычной температуре, но взаимодействует с ней при нагревании и в присутствии NH_4Cl ?

37. Напишите уравнение реакции получения жжёной магнезии из магнезита. При какой температуре возможна эта реакция и с какой целью получают этот продукт?
38. Почему человеку дают водную суспензию жжёной магнезии, если он нечаянно выпил раствор кислоты? Можно ли в таких случаях MgO заменить оксидом бериллия или оксидом бария?
39. При разложении 142г смеси карбонатов кальция и магния выделилось 33,6л (н.у.) углекислого газа. Определите массовые доли (%) CaCO_3 и MgCO_3 в смеси.
40. При прокаливании 25 кг карбоната кальция его масса уменьшилась на 2,2 кг. Определите массовую долю (%) разложившегося CaCO_3 .
41. Из 5т известняка, содержащего 4% примесей, было получено 3т гашёной извести. Определите выход продукта.
42. Смесь мела и гашёной извести, содержащую 5% CaCO_3 , обработали 10%-й соляной кислотой ($\rho=1,05$). При этом выделилось 1,12л газа (н.у.). Чему равна масса взятой смеси и объём кислоты, вступившей в реакцию?
43. При получении углекислого газа в лабораторных условиях на известняк, мел или мрамор действуют соляной кислотой. Можно ли вместо соляной кислоты использовать серную, азотную или фосфорную кислоту?
44. Какую массу известняка, содержащего 94 % CaCO_3 , загружают в аппарат Киппа для получения 100л CO_2 (н.у.)? Изобразите схематически аппарат Киппа и опишите, как он работает.
45. Если через суспензию карбоната магния, кальция или бария пропускать углекислый газ, то раствор становится прозрачным, но если его нагреть, то он снова становится мутным. Объясните этот опыт, напишите уравнения реакций.
46. Как осуществляется круговорот кальция и магния в природе и какова биологическая роль их соединений?
47. Какие соединения кальция и магния применяются в качестве строительных материалов и входят в их состав? Чем объясняется возможность подобного применения соединений кальция и магния?
48. Какой состав имеет натронная известь, применяемая для осушки газов, какие из перечисленных газов (Cl_2 , SO_2 , O_2 , H_2 , H_2S , NH_3 , CH_4) можно сушить натронной известью?
49. Коэффициент растворимости гидроксидов кальция, стронция и бария при 20 °C равен 1,56; 8,0 и 38,0 соответственно. Чему равны массовые доли этих веществ в их насыщенных растворах? Почему в ряду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – $\text{Ba}(\text{OH})_2$ растворимость увеличивается?

50. Какой состав имеют «известковое молоко» и «баритовая вода» и где они используются?

51. Для нейтрализации 100 мл раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, насыщенного при 25 °С, потребовалось 49 мл децинормальной соляной кислоты. Вычислите произведение растворимости гидроксида кальция при этой температуре.

52. Содержание каких солей кальция и магния в воде обуславливает временную и постоянную жёсткость воды? В каких единицах выражается жёсткость воды? Какая вода называется мягкой, жёсткой и очень жёсткой?

53. На взаимодействие гидрокарбонатов кальция и магния, содержащихся в 2 л воды, израсходовано 2,12 г кальцинированной соды. Вычислите жёсткость воды и укажите категорию жёсткости.

54. Минеральная вода содержит 0,40 г/л ионов кальция и 0,06 г/л ионов магния. Какова жёсткость этой воды?

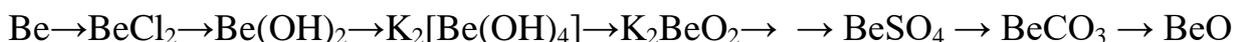
56. Определите карбонатную жёсткость воды, в 1 л которой содержится по 100 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.

57. Опишите способы устранения жёсткости воды. Жёсткая вода содержит 50 мг/л $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и 15 мг/л CaSO_4 . Какая масса кальцинированной соды потребуется для умягчения одного м³ этой воды?

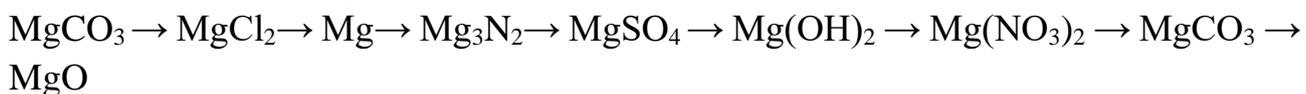
58. Какую массу кальцинированной соды необходимо добавить к 1 м³ воды, чтобы устранить её жёсткость, равную 4,5 мэк/л?

59. В 1 л воды содержится 324 мг гидрокарбоната кальция. Какую массу кальцинированной соды необходимо прибавить к 2 м³ этой воды для устранения её жёсткости?

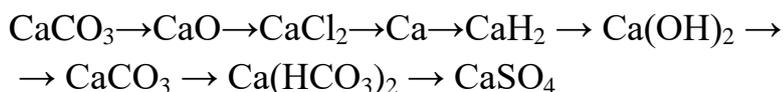
60. Напишите уравнения и укажите условия проведения реакций для осуществления следующих превращений:



61. Напишите уравнения и укажите условия проведения реакций для осуществления следующих превращений:

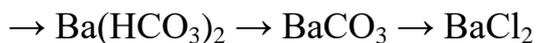


62. Напишите уравнения и укажите условия проведения реакций для осуществления следующих превращений:



63. Напишите уравнения и укажите условия проведения реакций для осуществления следующих превращений:





ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №10

ЭЛЕМЕНТЫ III-A ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

К элементам III группы периодической системы относятся -бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl (табл.3). В атомах этих элементов на последнем квантовом слое находится по три электрона. Характерная степень окисления для них (+3). Таллий может проявлять (+1).

Таблица-10.1

Электронное строение и физические свойства.

| Атомный номер | Название и символ элемента | Валентные электроны | $T, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{г/см}^3$ | Радиус атома |
|---------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------|
| 5 | Бор В | $2s^2 2p^1$ | 2300 | 2550 | 2,35 | 0,095 |
| 13 | Алюминий Al | $3s^2 3p^1$ | 660 | 2467 | 2,70 | 0,143 |
| 31 | Галлий Ga | $3d^{10} 4s^2 4p^1$ | 30 | 2227 | 5,91 | 0,122 |
| 49 | Индий In | $5s^2 5p^1$ | 156 | 2047 | 7,30 | 0,162 |
| 81 | Таллий Tl | $6s^2 6p^1$ | 303 | 1457 | 11,85 | 0,167 |

Атомы этих элементов в основном состоянии имеют следующее строение внешней электронной оболочки: $ns^2 np^1$. На внешнем энергетическом уровне атомов имеются свободные p-орбитали, что позволяет атомам переходить в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атомы этих элементов образуют три ковалентные связи или полностью отдают три валентных электрона, проявляя степень окисления (+3).

Эти металлы имеют серебристо – белый цвет, сравнительно мягкие. С химической точки зрения эти металлы активны. Они взаимодействуют с галогенами, серой, образуя соединения со степенью окисления (+3). По отношению к воде ведут себя по - разному : алюминий взаимодействует с водой при нагревании, на галлий и индий кипящая вода в отсутствие кислорода не действует. Алюминий, галлий, индий взаимодействуют с разбавленными кислотами (HCl, H₂SO₄). Концентрированные H₂SO₄ и HNO₃ на холоде пассивируют алюминий, образуя нерастворимую в кислотах оксидную пленку.

Поэтому азотную кислоту хранят и перевозят в алюминиевой таре. В горячей серной кислоте алюминий растворяется (выделяется газ SO_3 , соль алюминия и вода). Алюминий легко растворяется в щелочах, легко отнимает кислород у оксидов других металлов. При этом выделяется большое количество теплоты. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. Обладает он хорошей электро- и теплопроводностью. Легко поддается обработке: прокатывается в фольгу, вытягивается в тонкую проволоку, отливается. Легко образует сплавы.

10.1. Алюминий и его соединения

Алюминий является самым распространенным металлом на Земле: его массовая доля в земной коре составляет 8,8%. Основная масса природного алюминия входит в состав алюмосиликатов - веществ, главными компонентами которых являются оксиды кремния и алюминия. Алюмосиликаты входят в состав многих горных пород и глин.

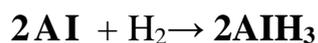
Физические свойства. Алюминий представляет собой серебристо-белый металл. Это легко-плавкий и легкий металл. Он обладает высокой пластичностью, хорошей электро- и теплопроводностью. Al - химически активный металл. Однако его активность в обычных условиях несколько снижается из-за наличия тонкой пленки оксида, которая всегда образуется на поверхности металла при контакте его с воздухом.

10.2. Химические свойства

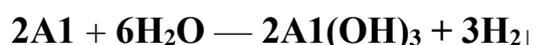
1. Взаимодействие с неметаллами. При обычных условиях алюминий реагирует с хлором и бромом:



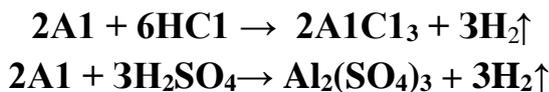
2. При нагревании алюминий взаимодействует со многими неметаллами:



3. Взаимодействие с водой. Из-за защитной оксидной пленки на поверхности алюминий устойчив в воде. Однако при удалении этой пленки происходит энергичное взаимодействие:

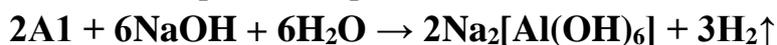


4. Взаимодействие с кислотами. Алюминий взаимодействует с хлороводородной и разбавленной серной кислотами:

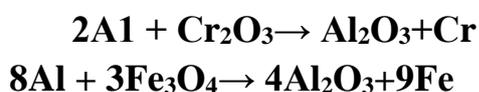


Азотная и концентрированная серная кислоты пассивируют алюминий: при действии этих кислот увеличивается толщина защитной пленки на металле, и он не растворяется.

5. Взаимодействие со щелочами. Алюминий взаимодействует с растворами щелочей с выделением водорода и образованием комплексной соли:



6. Восстановление оксидов металлов. Алюминий является хорошим восстановителем многих оксидов металлов:

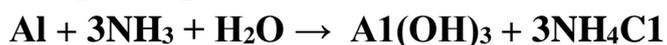


Оксид и гидроксид алюминия. Оксид алюминия, или глинозем, Al_2O_3 представляет собой белый порошок. Оксид алюминия можно получить, сжигая металл или прокалив гидроксид алюминия:



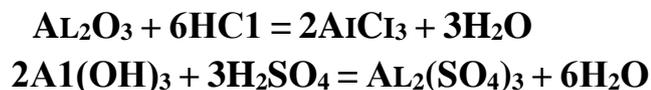
Оксид алюминия практически не растворяется в воде. Соответствующий этому оксиду гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$, получают действием гидроксида аммония или растворов щелочей,

взятых в недостатке, на растворы солей алюминия:

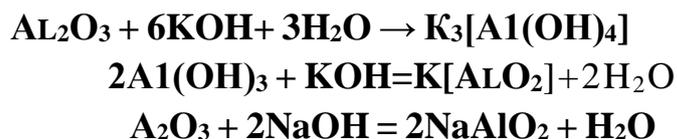


Оксид и гидроксид этого металла являются амфотерными, т.е. проявляют как основные, так и кислотные свойства.

Основные свойства:



кислотные свойства:



Производство. Алюминий получают электролитическим методом. Он не может быть выделен из водных растворов солей, т.к. является очень активным металлом. Поэтому основным промышленным методом получения

металлического алюминия является электролиз расплава, содержащего оксид алюминия и криолит.

Применение. Металлический алюминий широко используется в промышленности, по объему производства занимает второе место после железа. Основная масса алюминия идет на изготовление сплавов: дуралюмин, магналии - сплав алюминия с магнием. Используют в авиа- и машиностроении, в строительстве, силумин - сплав алюминия, содержащий кремний. Хорошо подвергается литью. Этот сплав используют также в производстве точных приборов.

Алюминий - пластичный металл, поэтому из него изготавливают тонкую фольгу, используемую в производстве радиотехнических изделий и для упаковки товаров. Из алюминия делают провода, краски «под серебро».

Бор - элемент главной подгруппы третьей группы, второго периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 5. Обозначается симво-лом В (лат. Borum). В свободном состоянии бор - бесцветное, серое или красное кристаллическое либо тёмное аморфное вещество. Известно более 10 аллотропных модификаций бора, образование и взаимные переходы которых определяются температурой, при которой бор был получен.

10.3. Нахождение в природе

Среднее содержание бора в земной коре 4 г/т. Бор известен в нефтяных и морских водах (в морской воде 4,6 мг/л^[41]), в водах соляных озёр, горячих источников и грязевых вулканов.

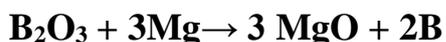
Основные минеральные формы бора: Боросиликаты: датолит CaBSiO₄OH, данбурит CaB₂Si₂O₈, Бораты: бура Na₂B₄O₇ • 10H₂O, аппарит MgBO₂(OH), гидроборацит (Ca, Mg) B₆O₁₁ • 6H₂O, иниоит Ca₂B₆O₁₁ • 13H₂O, калиборит KMg₂B₁₁O₁₉•9H₂O. Также различают несколько типов месторождений бора.

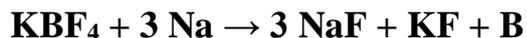
104. Получение

Наиболее чистый бор получают пиролиз-ом бороводородов. Такой бор используется для производства полупроводниковых материалов и тонких химических синтезов.

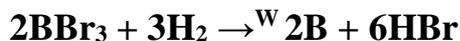


Метод металлотермии (чаще восстановление магнием или натрием):





Термическое разложение паров бромид бора на раскаленной (1000—1200 °С) вольфра-мовой проволоке в присутствии водорода (мет-од Ван-Аркеля):

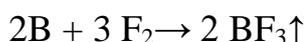


Чрезвычайно твёрдое вещество (уступает только алмазу, нитриду бора (боразону), карбиду бора, сплаву бор-углерод-кремний, карбиду скандия-титана). Обладает хрупкостью и полупроводниковыми свойствами (широкозонный полупроводник). У бора самый высокий предел прочности на разрыв 5,7 ГПа. В природе бор находится в виде двух изотопов ^{10}B (20 %) и ^{11}B (80 %) [5]. ^{10}B имеет очень высокое сечение поглощения тепловых нейтронов, поэтому ^{10}B в составе борной кислоты применяется в атомных реакторах для регулирования реактивности.

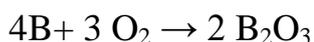
10.5. Химические свойства

Ионы бора окрашивают пламя в зелёный цвет. По многим физическим и химическим свойствам неметалл бор напоминает кремний.

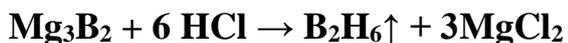
Химически бор довольно инертен и при комнатной температуре взаимодействует только со фтором:



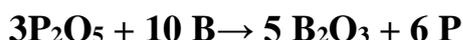
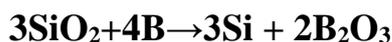
При нагревании бор реагирует с другими галогенами с образованием тригалогенидов, с азотом образует нитрид бора BN, с фосфором - фосфид BP, с углеродом - карбиды различного состава (B_4C , B_{12}C_3 , B_{13}C_2). При нагревании в атмосфере кислорода или на воздухе бор сгорает с большим выделением теплоты, образуется оксид B_2O_3 :



С водородом бор напрямую не взаимодействует, хотя известно довольно большое число борводородов (боранов) различного состава, получаемых при обработке боридов щелочных или щелочноземельных металлов кислотой:



При сильном нагревании бор проявляет восстановительные свойства. Он способен, например, восстановить кремний или фосфор из их оксидов:



Данное свойство бора можно объяснить очень высокой прочностью химических связей в оксиде бора B_2O_3 .

При отсутствии окислителей бор устойчив к действию растворов щелочей. В горячей азотной, серной кислотах и в царской водке бор растворяется с образованием борной кислоты H_3BO_3 .

Оксид бора B_2O_3 – типичный кислотный оксид. Он реагирует с водой с образованием борной кислоты:



При взаимодействии борной кислоты со щелочами возникают соли не самой борной кислоты — бораты (содержащие анион BO_3^{3-}), а тетрабораты, например:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите строение и характеристики атома алюминия в сравнении с бором. Объясните: 1) почему при переходе от бора к алюминию резко изменяются свойства элемента; 2) почему у алюминия координационное число равно шести, тогда как у бора – четырёх.
2. Опишите распространённость алюминия в природе и приведите формулы наиболее известных алюминийсодержащих минералов (корунд, боксит, нефелин, каолин, альбит, ортоклаз, анортит). Какое отношение к алюминию имеют драгоценные камни рубин и сапфир?
3. Определите массовые доли оксида алюминия и алюминия в нефелине, если он не содержит примесей и если он содержит 12 % примесей.
4. Алюминий получают электролизом расплавленного криолита Na_3AlF_6 , в котором содержится 6–8 % оксида алюминия и 8–10 % смеси фторидов $\text{CaF}_2 + \text{MgF}_2$. Каковы роли криолита и фторидов кальция и магния в этом процессе? Как устроен электролизёр для получения алюминия? Какими схемами и реакциями описывается процесс электролиза?
5. Алюминий получают электролизом глинозёма в расплавленном криолите. Опишите процесс электролиза и вычислите массу глинозёма и количество электроэнергии, необходимых для получения 1 кг алюминия, если выход по току равен 60 %.
6. При получении алюминия электролизом глинозёма в расплавленном криолите сила тока составляет 30 кА, а выход по току 60 %. Какая масса алюминия образуется за одни сутки?
7. Опишите физические и химические свойства алюминия и его применение. Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

8. Как взаимодействует алюминий с разбавленной H_2SO_4 и концентрированной H_2SO_4 при нагревании? Напишите уравнения реакций, указав окислитель в каждой из них. Почему алюминий не взаимодействует с концентрированной серной кислотой при обычной температуре?
9. Какая масса алюминия потребуется для того, чтобы при реакции с соляной кислотой получить такое же количество водорода, какое выделяется при взаимодействии 11,5 г натрия с водой?
10. Алюминий горит в углекислом газе, в оксиде азота (I) и в хлоре. Вычислите энтальпию этих реакций. В каком случае выделяется наибольшее количество теплоты при одной и той же массе сгоревшего алюминия?
11. С помощью, каких реактивов можно осуществить последовательность реакций? $Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(NO_3)_3$
 а) $O_2, J_2, NaOH, HNO_3$ б) $O_2, HCl, NaOH, HNO_3$
 в) $H_2O, HCl, NaOH, HNO_3$ г) $O_2, NaCl, NaOH, HNO_3$
12. Определить массовую долю меди в сплаве, если при действии раствора щелочи калия на 1,5 г медно-алюминого сплава, выделился 1,12 л газа при нормальных условиях.
13. Какое распределение электронов по энергетическим уровням соответствует элементу 3 периода 3 группы?
 А) $\dots 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^1$ Б) $\dots 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^2$
 В) $\dots 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^3$ Г) $\dots 2s^2 \cdot 2p^3 \cdot 3s^2 \cdot 3p^3$
14. Сколько электронов содержит Р-элемент IV периода III группы ?
15. При растворение, какого вещества в воде образуется осадок и выделяется газ?
 а) Al_2O_3 б) FeS_2 в) Al_4C_3 г) $MnCO_3$



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Как получают и где применяют алюмогель? Какая (или какие) из приведенных формул соответствует алюмогелю: $Al(OH)_3, AlOON, Al_2O_3, Al_2O_3 \cdot nH_2O, H[Al(OH)_4], H_3[Al(OH)_6]$?
2. Напишите формулы солей алюминия: 1) бромид алюминия, 2) гексагидрат хлорида алюминия, 3) наногидрат нитрата алюминия, 4) сульфат алюминия (безводный), 5) сульфат алюминия (кристаллогидрат), 6) алюмокалиевые квасцы, 7) алюмоаммониевые квасцы, 8) гексагидрат перхлората алюминия, 9) ортофосфат алюминия, 10) сульфид алюминия.

3. Относительная молекулярная масса вещества равна 213. Массовые доли алюминия, азота и кислорода в нём составляют 12,67 %, 19,72 % и 67,61 %. Определите формулу вещества.
4. Что происходит на электродах и в растворе сульфата алюминия при его электролизе?
5. Сульфат алюминия получают из глины, богатой каолинитом. Для этого глину обжигают при 700–800 °С, а затем обрабатывают 75%-й серной кислотой (плотность 1670 кг/м³). Какая масса глины, содержащей 90 % каолинита, и какой объём 75%-й H₂SO₄ необходимы для получения одной тонны Al₂(SO₄)₃? Для каких целей получают сульфат алюминия?
6. В одном литре воды растворено 400г кристаллогидрата сульфата алюминия Al₂(SO₄)₃·18H₂O. Чему равна массовая доля сульфата алюминия в полученном растворе (в % с точностью до десяти-тых долей)?
7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых осуществляются превращения: Al₂(SO₄)₃ → Al(OH)₃ → Al₂O₃. Вычислите молярную концентрацию исходного раствора сульфата алюминия, если после проведения этих реакций из 2,0 л этого раствора получено 6,12 г Al₂O₃.
8. Криолит в промышленности получают взаимодействием гидроксида алюминия с содой в растворе фтороводородной кислоты. Напишите уравнение реакции. Вычислите массы Al(OH)₃ и Na₂CO₃ и объём 36%-й фтороводородной кислоты (ρ=1,118), необходимые для получения одной тонны криолита. Для каких целей получают криолит?
9. В реакции 5,4г алюминия с фтором выделяется 302,0 кДж тепла, а в реакции 16,2г алюминия с хлором – 422,5 кДж. Вычислите энтальпию образования AlF₃ и AlCl₃. Почему абсолютная величина энтальпии образования AlF₃ больше?
10. Безводный хлорид алюминия получают действием смеси хлора и СО на обезвоженный каолинит. Какая масса AlCl₃ может быть получена из одной тонны обезвоженного каолинита, если выход реакции равен 90%? Для каких целей получают хлорид алюминия?
12. Хлорид алюминия на воздухе дымит, а в воде растворяется с шипением и разогревом. Объясните причину этих явлений. Можно ли из кристаллогидрата хлорида алюминия AlCl₃·6H₂O получить безводный хлорид алюминия.
13. Напишите уравнения ступенчатого гидролиза хлорида алюминия. Добавление каких веществ из числа H₂SO₄, ZnCl₂, (NH₄)₂S, Zn приводит к увеличению гидролиза AlCl₃? Какие вещества образуются при смешивании растворов хлорида алюминия и карбоната натрия?
14. Из алюмокалиевых квасцов необходимо получить Al(OH)₃, BaSO₄ и KAlO₂.

Напишите уравнения реакций и вычислите массу квасцов, которая потребуется для получения 100г каж-дого вещества.

15.Напишите уравнения и укажите условия про-ведения реакций алюминия с углеродом, азо-том, фосфором, серой. Какие продукты обра-зуются при взаимодействии карбида, нитрида, фосфида и сульфида алюминия с водой? Из какой массы нитрида алюминия можно получить 10 л NH_3 (н.у.)?

16.Напишите уравнения реакций получения тетрагидридоалюмината лития и его взаимодействия с водой и соляной кислотой. Почему это соединение более реакционно-способно, чем такое же соединение бора?

17.В чём состоит сущность процессов алюмо-термии? Для данных реакций получения хрома, железа, лантана и кальция методом алюмо-термии вычислите энергию Гиббса при 1500 К и по результатам вычислений сделайте вывод:



18.Железо-алюминиевый термит (смесь алюми-ниевого порошка и железной окалины Fe_3O_4) применяется в качестве зажигательного состава, для сварки рельсов и стальных изделий, для размораживания мёрзлых грунтов и т.д. Вычислите энтальпию взаимодействия компоненто ния нагреванием?

19.Напишите уравнения и укажите условия проведения реакций для осуществления превращений:



20. Смесь порошка алюминия и меди массой 15 г обработали раствором HCl ($\omega = 30,55 \%$, $\rho = 1155 \text{ кг/м}^3$). Выделилось 5,25 л водорода (н.у.). Определите массовые доли (%) металлов в смеси.

21.Напишите уравнение реакции алюминия с разбавленной азотной кислотой, в которой одним из продуктов является нитрат аммония.

22.На сплав массой 20г, состоящий из алюми-ния и меди, подействовали избытком концен-трированной азотной кислоты. Выделилось 2,24 л газа (н.у.). Вычислите массовые доли (%) компонентов сплава.

23.Напишите уравнения реакций алюминия с раствором NaOH с образованием тетрагидро-ксоалюмината и гексагидроксоалюмината нат-рия. Одинаковы или различны объёмы водоро-да, выделяющегося в этих реакциях при взаимо-действии одного и того же количества алюминия?

24.При обработке 22,5г сплава алюминия с магнием раствором NaOH выделилось 16,8л водорода при н.у. Вычислите массовые доли алюминия и магния в этом сплаве.

25. Как изменяется гидролизуемость солей в ряду $Al_2(SO_4)_3 - In_2(SO_4)_3 - Tl_2(SO_4)_3 - Tl_2SO_4$? Напишите уравнение гидролиза сульфата индия по первой ступени в молекулярном и в ионном виде.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №11

ЭЛЕМЕНТЫ IV-A ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Химические элементы IV-A группы — подгруппа углерода периодической таблицы химических элементов. В группу входят углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn, свинец Pb и недавно открытый искусственный радиоактивный элемент флеровий Fl.

11.1. Нахождение в природе

Содержание углерода в земной коре 0,1 % по массе. Свободный углерод находится в природе в виде алмаза и графита. Основная масса углерода в виде природных карбонатов (известняки и доломиты), горючих ископаемых — антрацит (94—97 % C), бурые угли (64—80 % C), каменные угли (76—95 % C), горючие сланцы (56—78 % C), нефть (82—87 % C), горючих природных газов (до 99 % метана), торф (53—56 % C), а также битумы и др. В атмосфере и гидросфере находится в виде диоксида углерода CO_2 , в воздухе 0,046 % CO_2 по массе, в водах рек, морей и океанов в ~60 раз больше. Углерод входит в состав растений и животных (~18 %). Выводится из организма преимущественно с выдыхаемым воздухом (углекислый газ) и мочой (мочевина).

Таблица- 11.1.

Свойства элементов подгруппы углерода

| Свойства | <u>C</u> | <u>Si</u> | <u>Ge</u> | <u>Sn</u> |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Порядковый номер | 6 | 14 | 32 | 50 |
| Валентные электроны | 2s ² 2p ² | 3s ² 3p ² | 4s ² 4p ² | 5s ² 5p ² |
| Энергия ионизации атома R → R ³⁺ , эВ | 11,3 | 8,2 | 7,9 | 7,3 |
| Относитель-ная электро- отрицательность | 2,50 | 1,74 | 2,02 | 1,72 |
| Степень окисления в соединениях | +4, +2, -4 | +4, +2, -4 | +4, -4 | +4, +2, -4 |
| Радиус атома, нм | 0,077 | 0,134 | 0,139 | 0,1 8 |

11.2. Физические свойства IV-группы элементов

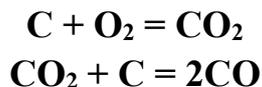
Углерод -неметалл. Основные кристалли-ческие модификации углерода - алмаз и графит. Кремний -неметалл темно-серого цвета. Состав-ляет 27,6 % массы земной коры. Германий - металл серебристо-серого цвета. Плотность германия в твёрдом состоянии равна 5,327 г/см³, в жидком -5,557 г/см³. Олово - ковкий, легкий металл серебристо-белого цвета Свинец - ковкий металл серого цвета. Элемент довольно мягок, можно без затруднения порезать ножом.

11.3. Химические свойства

При обычных температурах углерод химически инертен, при достаточно высоких температурах соединяется со многими элементами, проявляет сильные восстановительные свойства. Химическая активность разных форм углерода убывает в ряду: аморфный углерод, графит, алмаз, на воздухе они воспламеняются при температурах соответственно выше 300—500 °С, 600—700 °С и 850—1000 °С.

Степени окисления +4 (напр., CO₂), -4 (напр., CH₄), редко +2 (CO, карбонилы металлов), +3 (C₂N₂); сродство к электрону 1,27 эВ; энергия ионизации при

последовательном переходе от C^0 к C^{4+} соответственно 11,2604, 24,383, 47,871 и 64,19 эВ.



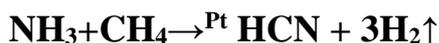
11.4. Неорганические соединения

Углерод реагирует со многими элементами. Соединения с неметаллами имеют свои собственные названия — метан, тетрафторметан.

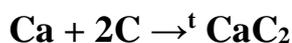
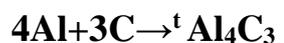
Продукты горения углерода в кислороде являются CO и CO_2 (монооксид углерода и диоксид углерода соответственно). Известен также неустойчивый недооксид углерода C_3O_2 (температура плавления $-111^\circ C$, температура кипения $7^\circ C$) и некоторые другие оксиды (например $C_{12}O_9$, C_5O_2 , $C_{12}O_{12}$). Графит и аморфный углерод начинают реагировать с водородом при температуре $1200^\circ C$, с фтором при $900^\circ C$.

Углекислый газ реагирует с водой, образуя слабую угольную кислоту — H_2CO_3 , которая образует соли — карбонаты. На Земле наиболее широко распространены карбонаты кальция (минеральные формы — мел, мрамор, кальцит, известняк и др.) и магния (минеральная форма доломит).

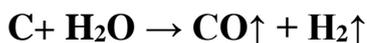
Графит с галогенами, щелочными металлами и др. веществами образует соединения включения. При пропускании электрического разряда между угольными электродами в атмосфере азота образуется циан. При высоких температурах взаимодействием углерода со смесью H_2 и N_2 получают синильную кислоту:



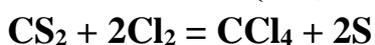
При реакции углерода с серой получается сероуглерод CS_2 , известны также CS и C_3S_2 . С большинством металлов углерод образует карбиды, например:



Важна в промышленности реакция углерода с водяным паром:



При повышенной температуре взаимодействует с серой и азотом:

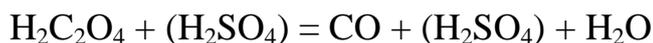


Взаимодействует с азотной кислотой

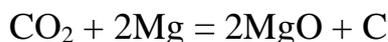


При нагревании углерод восстанавливает оксиды металлов до металлов. Данное свойство широко используется в металлургической промышленности.

Получение. В лабораторной условия при нагревании до 70-80°C температуры:

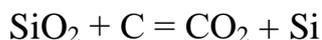


Оксид углерода- (II) хорошо восстанавливает металлов:



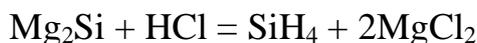
11.5. Кремний и его соединения

Кремний в своих соединениях проявляет -4 и +4 окислительный степень. Кремний имеет несколько соединений с металлами и они называется силисидами (Mn_2Si , MnSi , Fe_2Si , FeSi). В этих соединениях кремний проявляет -4 окислительный степень. Кремний получается с помощью угля:

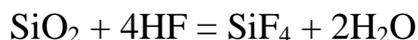


11.6. Химические свойства

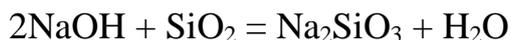
1. Силициды взаимодействует с кислотами и образует водородные соединения



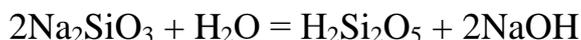
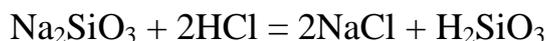
2. Оксид кремния -(IV)-взаимодействует только фторидной кислотой:



3. Оксид кремния -(IV)-взаимодействует щелочами с образованием силикатных солей:



4. Соли силикатов взаимодействует с кислотами и водами:



При нагревании силикатная кислота образует оксид кремния - (IV) и воду. Силикатные кислоты бывает несколько видов: $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2SiO_3 метасиликат-ная кислота ($x=1$, $y=1$), $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_4SiO_4 – кислота ортосиликата ($x=1$, $y=2$), $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – кислота диметилсиликата ($x=2$, $y=1$).



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каком соединении массовая доля углерода равна его атомной массе?
1. Опишите электронное строение атома углерода в основном и возбужденном состояниях, определите его валентные возможности, степени окисления, координационные числа. Приведите примеры соединений углерода в различных степенях окисления. Объясните существование нескольких аллотропных модификаций углерода и огромное число цепочечных соединений углерода, изучаемых органической химией?
2. В каких минералах и природных скоплениях сосредоточены основные запасы углерода на Земле, чему равен его земной кларк? Как осуществляется круговорот углерода в природе?
3. Опишите строение, свойства и применение двух наиболее распространенных аллотропных модификаций углерода – алмаза и графита. Чем обусловлено существование этих модификаций и различие их физических и химических свойств? Какая из этих модификаций более устойчива при стандартных условиях? Почему получение алмаза из графита проводят при высокой температуре под давлением?
4. В технике получают и применяют углерод в виде кокса, сажи и активированного угля. Каковы особенности структуры этих продуктов и основное применение каждого из них?
5. При взаимодействии углерода с металлами образуются карбиды. Чем (по составу и свойствам) различаются ионные, ковалентные и металлоподобные карбиды? Приведите примеры ионных (метанидов и ацетиленидов), ковалентных и металлоподобных карбидов. Каково применение карбидов?
6. Карбид кальция получают в электропечах взаимодействием CaO с углеродом без доступа воздуха. Вычислите: а) расход оксида кальция и углерода при получении одной тонны карбида кальция; б) количество потребляемого при этом тепла; в) объем получаемого ацетилена.

7. При взаимодействии карбида кальция с водой образуется гидроксид кальция и ацетилен, а при пропускании паров воды через раскаленный карбид кальция образуются CaCO_3 , CO_2 и H_2 . Вычислите массы твердых и объемы газообразных продуктов при участии в реакциях 1 кг карбида кальция.
8. Опишите строение атомов кремния и объясните: 1) почему этот элемент образует соединения в степенях окисления +2, +4 и -4 и приведите примеры таких соединений; 2) почему кремний образует соединения с координационными числами 4 и 6 и приведите примеры таких соединений.
9. Сравните строение атомов кремния и углерода. Объясните, почему энергия связей Si-H (318 кДж/моль) в силане SiH_4 ниже, чем связей C-H (414 кДж/моль) в метане CH_4 , а энергия связей Si-O (451 кДж/моль) в SiO_2 выше, чем C-O (355 кДж/моль) в CO_2 ?
10. Какой тип кристаллической решетки соответствует структуре кремния? Опишите физические и химические свойства кремния в сравнении со свойствами углерода (алмаза). Вычислите массу кремния, при взаимодействии которой с раствором щелочи образуется 50 л водорода (20 °C, 98,6 кПа).
11. Почему кремний взаимодействует с растворами щелочей, но не взаимодействует с кислотами? Напишите уравнения реакций кремния, хлора, серы и фосфора с раствором KOH. В чем их сходство и различие?
12. В 40%-й раствор NaOH ($\rho=1,40$) объемом 200 мл внесли 7,0 г кремния, который полностью провзаимодействовал со щелочью. Какой объем (н.у.) водорода выделился? Чему равны массовые доли NaOH и Na_2SiO_3 в растворе после реакции?
13. Почему кремний, не взаимодействующий с азотной кислотой, взаимодействует со смесью HNO_3 и HF? Напишите уравнение реакции. Какова роль HF в этой смеси? Сходны ли по химизму взаимодействия с веществами смесь $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ и царская водка?
14. Сколько карбонатных ионов (моль/л) образуется при диссоциации двух молекул карбоната натрия и молекулы карбоната алюминия.
15. Сколько электронов находится на Р подуровне подледного энергетического уровня у атома кремния.
16. Какой валентность и степень окисления проявляют атом углерода и кислорода в молекуле угарного газа?
17. Напишите формулы сероуглерода, сульфугольной кислоты, сульфокarbonата натрия, родановодородной кислоты, роданида аммония. Как получают и где применяют сероуглерод, роданид калия и роданид аммония?

18. Как получают и где используют цианамид кальция и карбамид? В каких реакциях образуется дициан и почему его называют псевдогалогеном?
19. Опишите электронное и геометрическое строение молекул CF_4 , CCl_4 , CBr_4 и CI_4 , получение и применение этих соединений. Проведите сравнение строения и свойств CCl_4 и COCl_2 .
20. Какие соединения называются фреонами и чем обусловлено их широкое применение? Почему фреоны считаются наиболее опасными соединениями для существования озонового слоя в атмосфере?



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Каменный уголь используется как высококалорийное топливо. Какую массу угля, содержащего 80 % углерода, необходимо сжечь для получения одного миллиона килоджоулей тепла, если потери тепла составляют 10%? Какой объем кислорода затрачивается при этом?
2. Определить соотношение число атомов в 1 моль тетрафосфора и в 2 молях озона?
3. Определить какой объем занимает 3,4 грамм аммиака при нормальных условиях?
4. Сколько граммов едкого натрия потребуется для получения 67,2л (н.у) водорода по следующей реакции?
- $$\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$$
5. Определить элемент IV группы, если массовое соотношение его хлорида и оксида с наивысшей валентностью находится соответственно 17 : 6.
6. При действии на 10г смеси кремния и углерода едкого натрия выделился 4,48 литров (н.у) газа. Определить массу (%) кремния в смеси?
7. Определить количество молекул воды, если в кристаллогидрате $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массовая доля воды составляет 62,94%.
8. Содержание углерода в каменных углях колеблется, в зависимости от месторождения, в широких пределах: от 60 % до 90 %. При сжигании одного килограмма угля было получено 1,5 м³ углекислого газа (объем приведен к н.у.). Чему равно содержание углерода в этом образце угля?
9. Объем углекислого газа, полученный при сжигании 200г кокса, составил 358,4л (приведен к н.у.) Чему равна массовая доля углерода в коксе?

10. Какие соединения образует кремний с металлами и водородом и какими свойствами они обладают? Напишите уравнения реакций для осуществления следующих превращений:



Объяснить механизм образования химических связей в молекуле силана.

11. Кремний образует с водородом четыре соединения: два газообразных и два жидких. Массовая доля водорода в них составляет 12,5%, 9,7%, 8,7% и 8,2%, а плотность газов и паров жидких соединений по воздуху равна 1,10; 2,14; 3,17 и 4,21, соответственно. Установите формулы этих соединений.

12. Вычислите массы реагентов, необходимые для получения 70 кг кремния при восстановлении SiO_2 магнием и коксом. Чем отличается кремний, получаемый при восстановлении этими восстановителями?

13. Вычислите массу кальция, которая необходима для получения из 30 кг SiO_2 : а) кремния; б) силицида кальция. Вычислите объём силана, который может выделиться при обработке соляной кислотой полученного силицида кальция

14. Вычислите массу углерода (кокса), которая необходима для получения из 30 кг SiO_2 : а) кремния; б) карборунда. Чем объясняется большая твёрдость карборунда, где он применяется?

15. Какие массы кремнезёма (98 % SiO_2) и кокса (96%С), потребуются (теоретически) для получения 800 кг карборунда?

16. Как получают из SiO_2 тетрахлорид и тетрафторид кремния и как протекает их гидролиз? Объясните причину образования кремнефтористоводородной кислоты при гидролизе SiF_4 и опишите её свойства.

17. Как получают из SiO_2 тетрахлорид и тетрафторид кремния, и как протекает их гидролиз? Вычислите массу метакремниевой кислоты, образующейся при гидролизе 8,5 кг SiCl_4 .

18. Какая масса песка (98 % SiO_2) и какой объём 40%-й HF ($\rho=1,129$) потребуются (теоретически) для получения 112 л (н.у.) газообразного тетрафторида кремния?

19. Смесь карбоната и гидрокарбоната натрия общей массой 9,6г нагревали при 100 °С до постоянной массы (6,9г). Чему равны массы Na_2CO_3 и NaHCO_3 в исходной смеси?

20. Гидрокарбонат натрия используется в огнетушителях. Нарисуйте схему огнетушителя и опишите, как он действует. Вычислите объём CO_2 (н.у.), выделяющийся из огнетушителя, если в нем находится 10л 8%-го раствора NaHCO_3 (плотность этого раствора $\rho = 1,058$).

21. В огнетушителе находится 10 л 8%-го раствора NaHCO_3 ($\rho=1,058$). Какая масса NaHCO_3 в чистом виде расходуется на «заправку» огнетушителя и какой объем CO_2 выделяется из него при тушении пожара?
22. Приведите примеры растворимых и нерастворимых карбонатов. Вычислите объем воды, который необходим для растворения 10 г карбоната натрия ($K_m = 21,8$) и 10 г карбоната кальция ($IP = 3,8 \cdot 10^{-9}$).
23. Чему равны молярные концентрации насыщенных при 20 °С растворов карбоната свинца ($IP = 7,5 \cdot 10^{-14}$) и карбоната калия ($K_m = 111,0$)?
24. К раствору, содержащему катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} прибавляется по каплям раствор карбоната натрия. Какие вещества и в какой последовательности будут выпадать в осадок?
25. Порошок карбоната магния ($IP=2 \cdot 10^{-5}$) массой 10 г обработали при 20 °С одним литром воды. Какой стала после этого масса MgCO_3 ?
26. Произведение растворимости карбоната серебра при 20 °С равно $1,2 \cdot 10^{-12}$. Будет ли наблюдаться образование осадка этого вещества при смешивании одинаковых объемов растворов AgNO_3 и Na_2CO_3 , молярные концентрации которых одинаковы и равны 10^{-3} М?
27. Если в воду, содержащую взвесь CaCO_3 , MgCO_3 или BaCO_3 пропускать углекислый газ, то вода становится прозрачной, но при нагревании снова становится мутной. Объясните это явление, напишите уравнения реакций.
28. Какими свойствами карбонатов и гидрокарбонатов и какими химическими реакциями объясняется постоянное передвижение карбонатов в природе? Чем объясняется временная жесткость природных вод и как её устраняют?
29. К какому типу гидролиза относится гидролиз карбонатов щелочных металлов? Напишите уравнение и вычислите константу гидролиза K_2CO_3 . Вычислите степень его гидролиза в 0,1 М растворе и pH этого раствора.
30. Напишите уравнения и укажите условия реакций для осуществления следующих превращений:
- 1) $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
 - 2) $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{KCN} \rightarrow \text{KSCN}$

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №12

ЭЛЕМЕНТЫ V-A ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 12.1. Свойства азота

Получение. В технике азот получают из жидкого воздуха. Чистый азот можно получить в лабораторных условиях, разлагая при нагревании нитрит аммония:



Физические свойства. Азот в свободном состоянии — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2 . В молекуле N_2 π атомы связаны тремя ковалентными связями (две π -связи), поэтому энергия диссоциации этой молекулы чрезвычайно высока, одна велика:



Этим объясняется малая реакционная способность азота при обычной температуре (сравните с O_2 и Cl_2).

12.2. Химические свойства

Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию, требуется предварительная активация его молекул нагреванием, облучением или другими способами. Азот реагирует с металлами в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:



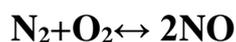
С другими металлами он реагирует лишь при высоких температурах, образуя нитриды. С натрием, кальцием и магнием реакция идет только при нагревании:



Образующиеся нитриды полностью гидролизуются при контакте с водой:



С кислородом азот взаимодействует только в электрической дуге ($3000-4000^\circ \text{C}$) (например, при грозовом разряде в атмосфере) или при очень сильном нагревании:

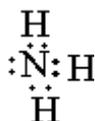


Поскольку на внешнем энергетическом уровне атома азота находится 5 электронов, азот проявляет степени окисления -3 и +5, а также +4, +3, +2, +1, -1 и -2.

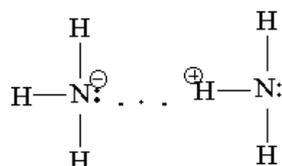
Аммиак. В огромных количествах азот используется для синтеза аммиака. Реакция с водородом идет при нагревании (хотя процесс и экзотермический!) и очень высоком давлении и обязательно с катализатором:



Физические свойства. Аммиак- важней-шее соединение азота. В обычных условиях это - бесцветный газ, легче воздуха, с резким запахом. Молекула аммиака имеет форму пирамиды, в основании которой лежит треугольник из атомов водорода, а в вершине - атом азота, в жидком аммиаке молекулы NH_3 связаны между собой водородными связями, обуславливая тем самым аномально высокую температуру кипения. Полярные молекулы NH_3 очень хорошо растворимы в воде (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O).



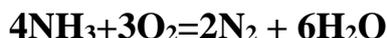
Видно, что из четырех электронных пар при азоте три общие (связывающие) и одна неподеленная (несвязывающая). Химическая связь N—H полярная: положительный заряд сосредоточен на атомах водорода, отрицательный — на атоме азота. Вследствие этого между молекулами аммиака и образуется водородная связь, что можно изобразить так:



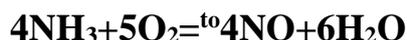
Благодаря водородным связям аммиак имеет сравнительно высокие температуры плавления и кипения, а также высокую теплоту испарения, он легко сжижается. Раствор аммиака в воде представляет собой раствор гидроксида аммония, содержащий одновременно молекулярные частицы NH_3 и NH_4OH и ионы NH_4^+ и OH^-



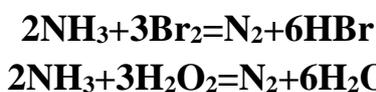
Водный раствор аммиака обладает свойствами слабого 10-основания, константа его диссоциации при 25 °С составляет 1,8 · 10⁻⁵. Азот в аммиаке имеет наименьшую степень окисления и поэтому проявляет только восстановительные свойства. Так, например, при горении аммиака образуются азот и вода:

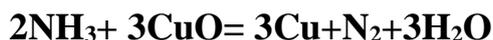


В присутствии катализатора аммиак может окисляться и до оксида азота NO:



При нагревании аммиака с галогенами, пероксидом водорода, оксидами тяжелых металлов образуется молекулярный азот:





Аммиак идет главным образом на производство азотной кислоты и различных удобрений — нитрата аммония NH_4NO_3 , карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, аммофоса (смесь гидро- и дигидрофосфатов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Соли аммония. Продукты взаимодействия аммиака с кислотами представляют собой соли аммония:

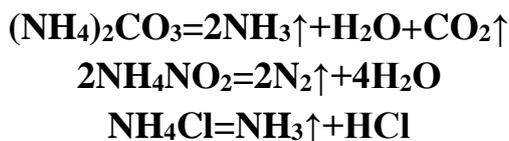


Соли аммония по многим свойствам похожи на соли щелочных металлов, особенно на соли калия и рубидия. Такое сходство объясняется тем, что размер иона аммония (радиус 1,48 Å) близок к размерам ионов K^+ (1,33 Å) и Rb^+ (1,48 Å).

Они проявляют общие свойства солей, т. е. взаимодействуют с растворами щелочей, кислот и других солей:

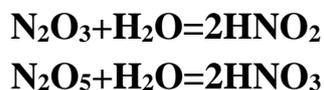


Все аммонийные соли растворимы в воде и при этом гидролизуются. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются:

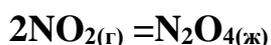


Оксиды азота. В оксидах азота степень его окисления меняется от 1+ до 5+. Оксиды N_2O и NO — бесцветные газы, оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, получивший в промышленности название “лисий хвост”. Оксид азота (III) N_2O_3 — синяя жидкость, оксид азота (V) N_2O_5 при обычных условиях — прозрачные бесцветные кристаллы.

Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами, тогда как N_2O_3 и N_2O_5 , являясь ангидридами, при взаимодействии с водой дают соответствующие кислоты:



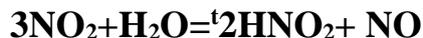
Азотистая кислота. HNO_2 неустойчива, тогда как ее соли нитриты, устойчивы. Оксид азота (IV) NO_2 легко подвергается димеризации, уже при незначительном охлаждении образуя жидкость желто-зеленого цвета:



Оксид азота NO_2 при растворении в воде обратимо диспропорционирует:



Поскольку образующаяся азотистая кислота неустойчива, то при нагревании реакция идет по-другому:



Если диоксид азота NO_2 растворяют в воде в присутствии кислорода, то получают только азотную кислоту:



Последнюю реакцию используют в промышленности для получения азотной кислоты.

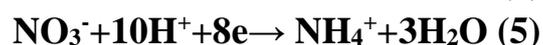
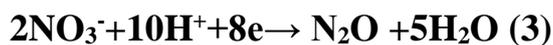
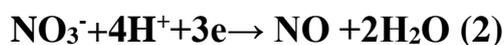
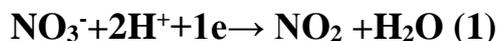
Азотная кислота. HNO_3 в чистом виде — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом, очень гигроскопична, “дымит” на воздухе. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах и присутствует в дождевой воде.

Химические свойства. Под действием света азотная кислота частично разлагается с выделением NO_2 и за счет этого приобретает светло-бурый цвет:



Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот, и для нее характерны все реакции, в которые вступают кислоты, — с основаниями, основными оксидами и т. д.

Специфическим свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность. Сущность окисления различных веществ азотной кислотой заключается в том, что ион NO_3^- , имеющий в своем составе азот в степени окисления 5+, в зависимости от условий (концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры) может принимать от одного до восьми электронов. Восстановление аниона NO_3^- в связи с этим может протекать до различных веществ:

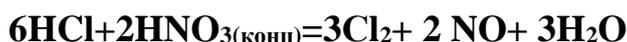


Какое из этих веществ образуется, т. е. насколько глубоко произошло восстановление азотной кислоты, в каждом конкретном случае зависит от природы восстановителя, от условий протекания реакции и от концентрации самой кислоты.

При прочих равных условиях образование тех или иных продуктов восстановления азотной кислоты зависит от концентрации. Азотная кислота обладает окислительной способностью при любой концентрации, при этом, однако, чем концентрированнее HNO_3 , тем менее глубоко она восстанавливается.

С одним и тем же восстановителем, например цинком, кислота, если она концентри-рованная, будет обязательно реагировать по схеме (1) с выделением NO_2 ; если HNO_3 разбавленная, то она может взаимодействовать с Zn по любой схеме (2—5), в зависимости от степени разбавления. Чтобы восстановление HNO_3 провести наиболее глубоко, необходимо использовать максимально разбавленную кислоту, применять сильный восстановитель и реакцию вести на холоде. При использовании более концентрированной кислоты низшие оксиды азота (образованные в ходе реакции) окисляются концентрированной кислотой до высших.

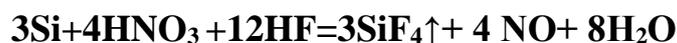
Азотная кислота взаимодействует со всеми металлами, за исключением Au , Pt , W . Концентрированная HNO_3 не взаимодействует при обычных условиях также с Fe , Al и Cr , которые она пассивирует, однако при очень сильном нагревании HNO_3 взаимодействует и с этими металлами. Большинство неметаллов и сложных веществ восстанавливают HNO_3 , как правило, до NO (реже до NO_2):



Азотная кислота окисляет при нагревании даже кремний:



Однако полного растворения образца кремния при этом не происходит, так как, едва начавшись, последняя реакция быстро прекращается, поскольку образующийся на поверхности кристаллический SiO_2 (кислотный оксид с высшей степенью окисления кремния) препятствует дальнейшему протеканию реакции. Если же взять смесь азотной и плавиковой кислот, то при нагревании происходит полное растворение образца кремния:



С помощью концентрированной HNO_3 можно растворить также и золото. Для этого необходимо взять смесь, состоящую из одного объема концентрированной

HNO_3 и трех объемов концентрированной соляной кислоты (такую смесь называют царской водкой):



Действие царской водки объясняется тем, что концентрированная HNO_3 окисляет HCl по реакции до свободного хлора, который в момент выделения является очень сильным окислителем. По этой причине при растворении металлов в царской водке никогда не получаются соли азотной кислоты, а получаются соответствующие хлориды.

Разложение нитратов. При нагревании твердых нитратов практически все они разлагаются с выделением кислорода (единственным исключением является нитрат аммония), при этом все нитраты можно разделить на четыре группы.

Первую группу составляют нитраты щелочных металлов, которые при нагревании разлагаются на нитриты и кислород, например:



Вторую группу составляет большинство нитратов менее активных металлов (от щелочноземельных металлов до меди включительно), которые разлагаются на оксид металла, NO_2 и кислород:



Третью группу составляют нитраты наиболее тяжелых металлов, разлагающиеся до свободного металла, NO_2 и кислорода:



Четвертую группу составляет нитрат аммония.



Азотистая кислота. HNO_2 принадлежит к слабым кислотам ($K_{10} = 6 \cdot 10^{-4}$ при 25°C), она лишь немного сильнее уксусной. Азотистая кислота неустойчива и известна только в разбавленных растворах, в которых осуществляется равновесие



Нитриты, в отличие от самой кислоты, устойчивы даже при нагревании. Исключением является кристаллический нитрит аммония, который при нагревании разлагается на свободный азот и воду:





КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите электронное строение атомов p-элементов пятой группы. Что общего у этих элементов и чем они отличаются? Сравните строение и свойства простых веществ этих элементов.
2. Объясните образование химической связи в молекуле азота методами валентных связей и молекулярных орбиталей, напишите электрон-ную формулу молекулы. В каких других молекулах или ионах имеется точно такой же набор молекулярных орбиталей и их «заселен-ность» электронами? Приведите данные о длине и энергии связи в молекуле азота.
3. Максимальная степень окисления азота +5, а максимальная электронная валентность равна четырем. Как объяснить это противоречие? Приведите примеры соединений азота, в кото-рых его электронная валентность максимальна и укажите его степень окисления в этих соединениях.
4. Объясните способность азота входить в состав комплексных соединений в виде лигандов. При-мерами таких соединений являются $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Br}_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{CN})_5]$. Напишите названия этих соединений. Почему к этим соединениям проявляется особый интерес?
5. Азот в промышленности получают из воздуха. Как отделяют азот от других составляющих воздуха: кислорода, углекислого газа, аргона, паров воды? Какой объем воздуха (н.у.) необ-ходимо переработать (теоретически) для полу-чения одной тонны жидкого азота?
6. Объясните, почему азот с большей, чем хлор, электроотрицательностью, является инертным веществом? При каких условиях он взаимо-действует с кислородом, водородом, углеродом, галогенами, металлами? С какой целью многие металлы и сплавы выдерживают в нагретом состоянии в атмосфере азота, как называется этот процесс?
7. На основании закономерностей строения ве-щества, химической термодинамики и кинетики объясните, почему азот не взаимодействует с кислородом, но взаимодействует с водородом. Пользуясь принципом Ле Шателье, укажите условия, обеспечивающие увеличение выхода аммиака при его синтезе из азота и водорода. Почему синтез проводят при 450–500 °С и используют катализатор?
8. Жидкий аммиак – пример неводных раствори-телей, которые все шире используются в химии и химической технологии. Какие металлы растворяются

в жидком аммиаке и какими свойствами обладают эти растворы? 618. При нагревании одни нитриты плавятся без разложения, другие разлагаются до оксидов, а третьи – до свободных металлов. Какие нитриты относятся к первой, второй и третьей группам? Напишите уравнения реакций разложения по одному нитриту из второй и третьей группы.

9. Опишите по методу ВС образование химических связей в молекуле HNO_3 . Чему равны стехиометрическая валентность, степень окисления и электронная валентность каждого элемента в этом соединении?

10. Опишите электронное и геометрическое строение молекулы HNO_3 и ионов NO_3^- , укажите характеристики связей между атомами в этих частицах. Какой вывод можно сделать на этом основании о химических свойствах и устойчивости азотной кислоты и её солей?

ярная концентрация такой кислоты?



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. В лабораториях аммиак получают приливанием концентрированного раствора щелочи (KOH) к твердому хлориду аммония. Напишите уравнение реакции и вычислите объем NH_3 (н.у.), получаемый из 50 г NH_4Cl . Можно ли в этом способе использовать: а) NaOH, б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в) NH_4NO_3 ?

2. Аммиак можно получать из хлорида аммония. Используя термодинамические свойства веществ, определите температуру, при которой разлагается хлорид аммония. Как отделить образующийся аммиак от другого продукта реакции – хлороводорода?

3. В лабораториях аммиак получают, нагревая хлорид аммония с гашеной известью. Напишите уравнения двух стадий и общее уравнение реакции. Какая масса NH_4Cl необходима для получения 100 л аммиака (н.у.)?

4. В лабораториях аммиак получают нагреванием смеси хлорида аммония с гашеной известью. Какие массы NH_4Cl , содержащего 5% примесей, и извести, содержащей 10% примесей, потребуются для получения 10 л 25%-го раствора аммиака ($\rho = 910 \text{ кг/м}^3$)?

5. Аммиак образуется при обработке водой нитрида магния. В чем заключаются преимущества этого метода получения NH_3 по сравнению с синтезом из простых веществ? Какие недостатки этого метода препятствуют его применению в промышленности?

6. Очень заманчиво получать аммиак из азота и воды по реакции:

$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ Проведите термодинамические расчеты и сделайте вывод о возможности синтеза аммиака по этой реакции при стандартных условиях и при нагревании

7. Опишите электронное и геометрическое строение молекулы NH_3 , объясните её полярность. Почему эффективные заряды атомов азота ($-0,45e$) и водорода ($+0,15e$) в этой молекуле сильно отличаются от степеней окисления? Чем объясняются следующие свойства аммиака: 1) растворимость в воде; 2) взаимодействие с кислотами; 3) вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений?

8. Опишите физические свойства аммиака. Почему он имеет температуру кипения, не соответствующую его небольшой молекулярной массе? Вычислите плотность аммиака по водороду, воздуху, азоту и абсолютную плотность. Объясните, почему мольный объем аммиака (22,089 л/моль) меньше мольного объема идеального газа (22,414 л/моль)?

9. Вычислите массовую долю NH_3 в децимолярном растворе (плотность раствора практически равна плотности воды) и pH этого раствора.

10. Вычислите молярную концентрацию и pH раствора, полученного при растворении 1,12 л аммиака в одном литре воды.

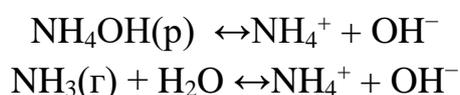
11. Какой объем аммиака (н.у.) необходимо растворить в 5 л воды для получения 10%-го раствора?

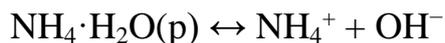
12. Нашатырный спирт, используемый в медицине, – это 10%-й раствор NH_3 в воде плотностью 958кг/м^3 . Какой объем NH_3 , приведенный к н.у., можно получить при кипячении 100 мл нашатырного спирта?

13. По поводу концентрированного раствора аммиака в настоящее время говорят, что это концентрированный раствор гидрата аммиака, но разбавленный раствор гидроксида аммония. На чем основано это утверждение?

14. Какие молекулы и ионы находятся в водном растворе аммиака (перечислить в порядке уменьшения их концентрации)? Напишите уравнение цепочки равновесий, существующих в водном растворе NH_3 . Каким образом можно увеличить и уменьшить растворимость аммиака в воде? Почему даже разбавленные растворы всегда пахнут аммиаком?

15. К какому типу электролитов (кислоты, щелочи, слабые основания, амфолиты) относится водный раствор аммиака? Какая из схем, встречающихся в химической литературе:





наиболее правильно описывает процесс диссоциации в этом растворе? Вычислите степень диссоциации в одномолярном растворе и рН этого раствора.

16. Какая масса (г) аммиака при н.у. займет 1,12л объема ?

17. Определить объем выделенного азота в литрах, если при нагревание 50г нитрита аммония, после определенного времени его масса стало 46,8 грамм

18. Какой соль образуется при пропускании 11,2 литра (н.у) аммиака через раствор содержащего 24,5г фосфорной кислоты?

19. Какая масса 60%-й HNO_3 и какой объем NH_3 (н.у.) необходимы теоретически для получения 100т аммиачной селитры? Какова массовая доля питательного для растений элемента азота в этом удобрении?

20. На получение одной тонны сульфата аммония завод расходует 970 кг 78%-й серной кислоты и 270 кг аммиака. Каковы потери H_2SO_4 и NH_3 на заводе?

21. Опишите, начиная с азота, всю цепочку получения азотной кислоты в промышленности. Обычно производят 60%-ю HNO_3 ($\rho=1,37$). Чему равна молярная концентрация?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №13

ЭЛЕМЕНТЫ VI А-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

131. Кислород

Кислород в природе имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . В свободном состоянии находится в виде двух аллотропных модификаций — кислород O_2 и озон O_3 .

Как известно, аллотропия — способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся лишь числом атомов в молекуле либо строением. Кислород относят к первой категории аллотропных элементов.

Физические свойства. Кислород в нормальных условиях - газ без цвета и запаха.

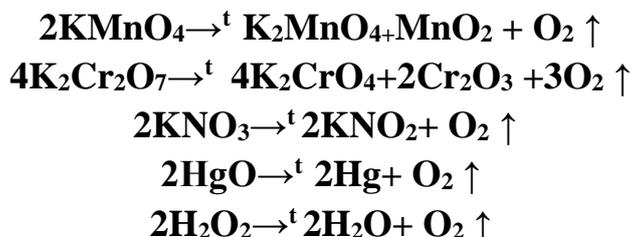
Вместе с азотом и незначительным количеством других газов свободный кислород образует атмосферу Земли — воздух (23,15% по массе, или 20,95% по объему).

13.2. Получение

В промышленности кислород получают:

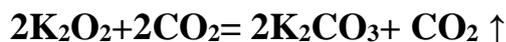
1. Фракционной перегонкой жидкого воздуха (азот, обладающий более низкой температурой кипения, испаряется, а жидкий кислород остается);
2. Электролизом воды.

В лабораторных условиях кислород получают разложением ряда солей, оксидов и пероксидов:

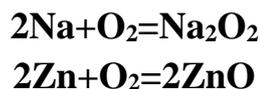


Особенно легко кислород выделяется в результате последней реакции, поскольку в пероксиде водорода H_2O_2 не двойная, а одинарная связь между атомами кислорода —O—O—.

В частности, пероксиды щелочных металлов используют на космических станциях для обеспечения космонавтов кислородом за счет его регенерации из выдыхаемого CO_2 :



Химические свойства. Важнейшее химическое свойство кислорода - способность образовывать оксиды почти со всеми элементами. Кислород образует соединения со всеми элементами, кроме некоторых благородных газов (гелия, неона, аргона). С большинством металлов кислород реагирует уже при комнатной температуре:



С неметаллами кислород реагирует, как правило, при нагревании. С фосфором кислород активно реагирует при температуре 60°C :



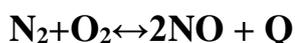
с серой - при температуре около 250°C :



с углеродом (в виде графита) - при $700-800^\circ\text{C}$:



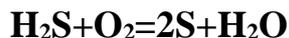
Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200°C или в электрическом разряде:



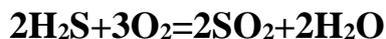
Кислород реагирует и со многими сложными соединениями, например с оксидами азота (II) он реагирует уже при комнатной температуре:



Сероводород, реагируя с кислородом при нагревании, дает серу:



или оксид серы (IV):

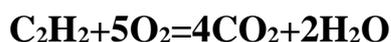


в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом.

В приведенных реакциях кислород является окислителем. В большинстве реакций окисления с участием кислорода выделяется тепло и свет -такие процессы называются горением.

Кислород не взаимодействует непосредственно с галогенами, золотом и платиной, их оксиды получают косвенным путем.

Сложные вещества при определенных условиях также взаимодействуют с кислородом. При этом образуются оксиды, а в некоторых случаях — оксиды и простые вещества:



Кислород как окислитель. По величине относительной электроотрицательности кислород является вторым элементом (см. табл.). Поэтому в химических реакциях как с простыми, так и со сложными веществами он является окислителем, так как принимает электроны.

Горение, ржавление, гниение и дыхание протекают при участии кислорода. Это окислительно-восстановительные процессы.

Кислород в химических и металлургических процессов. Процессы окисления протекают интенсивнее в кислороде, чем на воздухе. Это подтверждают простые опыты: горение угля, серы, стальной проволоки в кислороде.

Кислород - эффективное средство интенсификации металлургических процессов. При продувании в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, значительно повышается температура пламени, в результате чего ускоряется процесс плавки и увеличивается производительность печи.

Успешно применяется обогащенный кислородом воздух (до 60% O_2) в цветной металлургии (окисление сульфидных руд цинка, меди и других металлов).

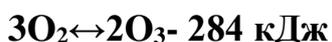
Применение. Кислород применяется для получения высоких температур. Температура кислородно-ацетиленового пламени достигает 3500 °С, кислородно-водородного — 3000 °С.

В медицине кислород применяется для облегчения дыхания больных (кислородные подушки и палатки). Он используется в кислородных приборах при выполнении работ в трудной для дыхания атмосфере (подземные и подводные работы, высотные и космические полеты и др.)

Озон. Молекула кислорода состоит из двух атомов O_2 . Химическая связь в ней — ковалентная неполярная, а молекула озона состоит из трех атомов кислорода O_3 , и хотя кислород и озон образованы одним и тем же элементом, свойства их различны.

Озон — газ с характерным резким, но приятным запахом. Он является еще более сильным окислителем, чем кислород O_2 . Озон образуется в атмосфере при грозовых разрядах, чем объясняется специфический запах свежести после грозы.

В лабораториях озон получают пропусканием разряда через кислород (реакция эндотермическая):



При взаимодействии озона с раствором иодида калия выделяется иод, тогда как с кислородом эта реакция не идет:



Реакция часто используется как качественная для обнаружения ионов I^- или озона. Для этого в раствор добавляют крахмал, который дает характерный синий комплекс с выделившимся йодом. Реакция качественная еще и потому, что озон не окисляет ионы Cl^- и Br^- . Озон разрушает органические вещества, окисляет многие металлы, в том числе золото и платину, а также производит белящее и дезинфицирующее действие.

13.3. Сера

Нахождение в природе. Сера широко распространена в природе. Она составляет 0,05% массы земной коры. В свободном состоянии (самородная сера) в больших количествах встречается в Италии (острова Сицилия) и США. Месторождения самородной серы имеются в Поволжье, в государствах Средней Азии, в Крыму и других районах.

Сера часто встречается в виде соединений с другими элементами. Важнейшими ее природными соединениями являются сульфиды металлов: FeS_2 - железный колчедан, или пирит; ZnS - цинковая обманка; PbS - свинцовый блеск; HgS - киноварь и др., а также соли серной кислоты (кристаллогидраты): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - гипс, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - глауберова соль, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - горькая соль и др.

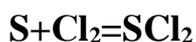
Сера содержится в организмах животных и растений, так как входит в состав белковых молекул. Органические соединения серы содержатся в нефти. Физические свойства. Сера - твердое хрупкое вещество желтого цвета. В воде практически нерастворима, но хорошо растворяется в сероуглероде, анилине и некоторых других растворителях. Плохо проводит теплоту и электричество. Сера образует несколько аллотропных модификаций - сера ромбическая, моноклинная, пластическая. Наиболее устойчивой модификацией является ромбическая сера, в нее самопроизвольно через некоторое время превращаются все остальные модификации.

Свойства ^{16}S

При $444,6\text{ }^\circ\text{C}$ сера кипит, образуя пары темно-бурого цвета. Если их быстро охладить, то получается тонкий порошок, состоящий из мельчайших кристаллов серы, называемый серным цветом.

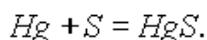
Природная сера состоит из смеси четырех устойчивых изотопов: $^{32}_{16}\text{S}$, $^{33}_{16}\text{S}$, $^{36}_{16}\text{S}$.

Приведена конфигурация внешних электронных уровней атома элемента. Конфигурация остальных электронных уровней совпадает с таковой для благородного газа, завершающего предыдущий период и указанного в скобках. Химические свойства. Сера может отдавать свои электроны при взаимодействии с более сильными окислителями:



В этих реакциях сера является восстано-вителем. Нужно подчеркнуть, что оксид серы (VI) может образовываться только в присутствии Pt или V_2O_5 и высоком давлении.

При взаимодействии с металлами сера проявляет окислительные свойства:

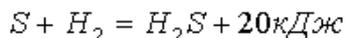


С большинством металлов сера реагирует при нагревании, но в реакции со ртутью взаимодействие происходит уже при комнатной температуре. Это обстоятельство используется в лабораториях для удаления разлитой ртути, пары которой являются сильным ядом.

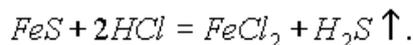
Применение. Сера широко применяется в промышленности и сельском хозяйстве. Около половины ее добычи расходуется для получения серной кислоты. Используют серу для вулканизации каучука: каучук приобретает повышенную прочность и упругость. В виде серного цвета (тонкого порошка) сера применяется для борьбы с болезнями винограда и хлопчатника. Она

употребляется для получения пороха, спичек, светящихся составов. В медицине готовят, серные мази для лечения кожных заболеваний.

Сероводород, сероводородная кислота, сульфиды. При нагревании серы с водородом происходит обратимая реакция:



с очень малым выходом сероводорода H_2S . Обычно H_2S получают действием разбавленных кислот на сульфиды:

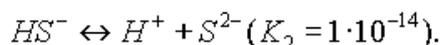
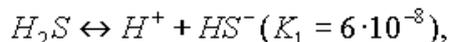


Эту реакцию часто проводят в аппарате Киппа.

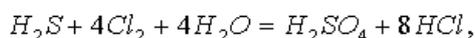
Физические свойства. Сероводород H_2S — бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит. Один объем воды при обычных условиях растворяет 3 объема сероводорода. Сероводород — очень ядовитый газ, поражающий нервную систему. Поэтому работать с ним надо в вытяжных шкафах или с герметически закрывающимися приборами. Допустимое содержание H_2S в производственных помещениях составляет 0,01 мг в 1 л воздуха.

Раствор сероводорода в воде называется сероводородной водой или сероводородной кислотой (она обнаруживает свойства слабой кислоты).

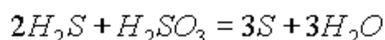
Химические свойства. Сероводород — типичный восстановитель. В кислороде он сгорает. Раствор сероводорода в воде представляет собой очень слабую сероводородную кислоту, которая диссоциирует ступенчато и в основном по первой ступени:



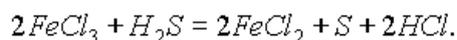
Сероводородная кислота, так же как и сероводород, — типичный восстановитель. Сероводородная кислота окисляется не только сильными окислителями, например хлором,



но и более слабыми, например сернистой кислотой H_2SO_3 :



или ионами трехвалентного железа:

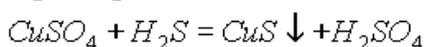


Сероводородная кислота может реагировать с основаниями, основными оксидами или солями, образуя два ряда солей: средние — сульфиды, кислые — гидросульфиды. Нахождение в природе. Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах некоторых минеральных источников, например Пятигорска, Мацесты. Он образуется при гниении серосодержащих

органических веществ различных растительных и животных остатков. Этим объясняется характерный неприятный запах сточных вод, выгребных ям и свалок мусора.

Сульфиды. Например, Na_2S — сульфид натрия, NaHS — гидросульфид натрия.

Гидросульфиды почти все хорошо растворимы в воде. Сульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов также растворимы в воде, а остальных металлов практически нерастворимы или мало растворимы; некоторые из них не растворяются и в разбавленных кислотах. Поэтому такие сульфиды можно легко получить, пропуская сероводород через соли соответствующего металла, например:

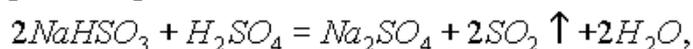


Некоторые сульфиды имеют характерную окраску: CuS и PbS — черную, CdS — желтую, ZnS — белую, MnS — розовую, SnS — коричневую, Sb_2S_3 — оранжевую и т. д. На различной растворимости сульфидов и различной окраске многих из них основан качественный анализ катионов.

Оксид серы (IV). Оксид серы (IV), или сернистый газ, при обычных условиях — бесцветный газ с резким, удушливым запахом. При охлаждении до -10°C сжижается в бесцветную жидкость. В жидком виде его хранят в стальных баллонах.

SO_2 образуется при сжигании серы в кислороде или при обжиге сульфидов. Он хорошо растворим в воде (40 объемов в 1 объеме воды при 20°C).

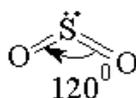
Получение. В лаборатории оксид серы (IV) получают взаимодействием гидросульфита натрия с серной кислотой:



а также нагреванием меди с концентрированной серной кислотой:

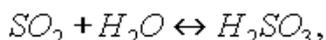


Оксид серы (IV) образуется также при сжигании серы. В промышленных условиях SO_2 получают при обжиге пирита FeS_2 или сернистых руд цветных металлов (цинковой обманки ZnS , свинцового блеска PbS и др.). Образующийся в этих условиях оксид серы (IV) SO_2 употребляется главным образом для получения оксида серы (VI) SO_3 и серной кислоты. Структурная формула молекулы SO_2 :

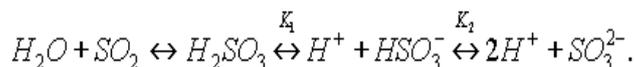


Как видим, в образовании связей в молекуле SO_2 принимают участие четыре электрона серы и четыре электрона от двух атомов кислорода. Взаимное отталкивание связывающих электронных пар и неподеленной электронной пары атома серы придает молекуле угловую форму. Оксид серы (IV) проявляет все свойства кислотных оксидов.

Сернистая кислота. Оксид серы (IV) — ангидрид сернистой кислоты H_2SO_3 , поэтому при растворении SO_2 в воде частично происходит реакция с водой и образуется слабая сернистая кислота:

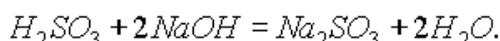


которая малоустойчива, легко распадается вновь на SO_2 и H_2O . В водном растворе сернистого газа одновременно существуют следующие равновесия:

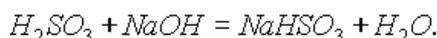


Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$, по второй — $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Являясь двухосновной кислотой, она дает два ряда солей: средние — сульфиты и кислые — гидросульфиты.

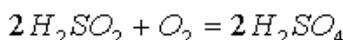
Сульфиты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью:



Гидросульфиты получают при недостатке щелочи (по сравнению с количеством, необходимым для полной нейтрализации кислоты):

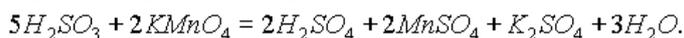
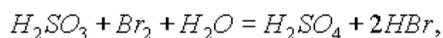


Как и оксид серы (IV), сернистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями. При этом степень окисления серы возрастает. Так, H_2SO_3 легко окисляется в серную кислоту даже кислородом воздуха:



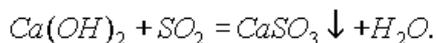
Поэтому долго хранившиеся растворы сернистой кислоты всегда содержат серную кислоту.

Еще легче протекает окисление сернистой кислоты бромом и перманганатом калия:

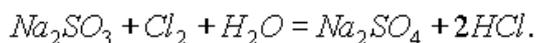


Химические реакции, характерные для SO_2 , сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на три группы:

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления, например:



2. Реакции, сопровождающиеся повышением степени окисления серы от 4+ до 6+:



3. Реакции, протекающие с понижением степени окисления серы, например уже отмеченное выше взаимодействие SO_2 с H_2S .

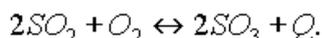
Таким образом, SO_2 , сернистая кислота и ее соли могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Оксид серы (IV) убивает многие микроорганизмы. Поэтому для уничтожения плесневых грибков им окуривают сырые подвалы, погреба, винные бочки и др. Используют также при перевозке и хранении фруктов и ягод. В больших количествах оксид серы (IV) используется для получения серной кислоты.

Важное применение находит раствор гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$ (сульфитный щелок), которым обрабатывают волокна древесины и бумажную массу.

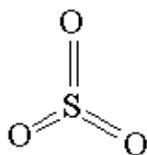
Оксид серы (VI). SO_3 — ангидрид серной кислоты — вещество с $t_{пл} = 16,8$ °C и $t_{кип} = 44,8$ °C. Оксид серы (VI), или триоксид серы, — это бесцветная жидкость, затвердевающая при температуре ниже 17° C в твердую кристаллическую массу. Оксид серы (VI) обладает всеми свойствами кислотных оксидов. Он является промежуточным продуктом производства серной кислоты.

Оксид серы (VI) получают окислением SO_2 кислородом только в присутствии катализатора:



Необходимость использования катализатора в этой обратимой реакции обусловлена тем, что хороший выход SO_3 (т. е. смещение равновесия вправо) можно получить только при понижении температуры, однако при низких температурах очень сильно падает скорость протекания реакции.

Молекула SO_3 имеет форму треугольника, в центре которого находится атом серы:



Такое строение обусловлено взаимным отталкиванием связывающих электронных пар. На их образование атом серы предоставил все шесть внешних электронов.

Серная кислота. Оксид серы (VI) энергично соединяется с водой, образуя серную кислоту:

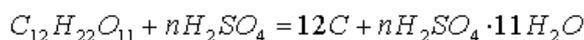


SO₃ очень хорошо растворяется в 100%-ной серной кислоте. Раствор SO₃ в такой кислоте называется олеумом.

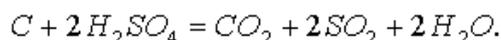
Физические свойства. Серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость. Крайне гигроскопична. Поглощает влагу с выделением большого количества теплоты, поэтому нельзя воду приливать к концентрированной кислоте — произойдет разбрызгивание кислоты. Для разбавления надо серную кислоту приливать небольшими количествами к воде.

Безводная серная кислота растворяет до 70% оксида серы (VI). При обычной температуре она не летуча и не имеет запаха. При нагревании отщепляет SO₃ до тех пор, пока не образуется раствор, содержащий 98,3% H₂SO₄. Безводный H₂SO₄ почти не проводит электрический ток.

Химические свойства. Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества — сахар, бумагу, дерево, волокна и т. д., отнимая от них элементы воды. При этом образуются гидраты серной кислоты. Обугливание сахара можно выразить уравнением

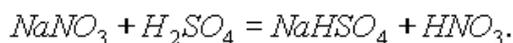


Образовавшийся уголь частично вступает во взаимодействие с кислотой:

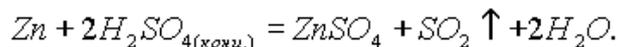


Поэтому кислота, которая идет в продажу, имеет бурый цвет от случайно попавших и обуглившихся в ней пыли и органических веществ. На поглощении (отнятии) воды серной кислотой основана осушка газов.

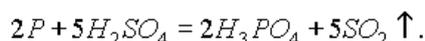
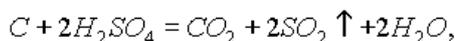
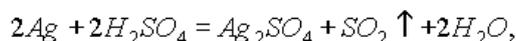
Как сильная нелетучая кислота H₂SO₄ вытесняет другие кислоты из сухих солей:



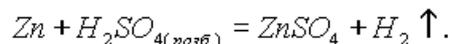
Однако если H₂SO₄ добавляется к растворам солей, то вытеснения кислот не происходит. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с различными металлами, как правило, происходит ее восстановление до SO₂:



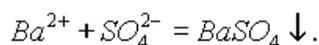
Концентрированная серная кислота окисляет медь, серебро, углерод, фосфор:



Разбавленная серная кислота окисляет только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, за счет ионов H^+ :



Из всех сульфатов наименьшей растворимостью обладает сульфат бария — именно поэтому его образование в виде белого осадка используют как качественную реакцию на сульфат-ион:



Значение серной кислоты. Серная кислота является важнейшим продуктом основной химической промышленности, занимающейся производством неорганических кислот, щелочей, солей минеральных удобрений и хлора.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните положение кислорода в Периодической системе. Какие значения стехиометрической валентности и степени окисления характерны для кислорода в его соединениях (приведите примеры)? Чему равна электронная валентность кислорода в O_2 , H_2O , H_2O_2 , CO , H_3O^+ ? С какими элементами кислород не образует соединений?
2. Кислород состоит из смеси трех изотопов: $^{16}_8O$ (99,759%), $^{17}_8O$ (0,037%) и $^{18}_8O$ (0,204%). Вычислите его среднюю атомную массу с точностью до четвертого знака после запятой. Почему результаты вычислений не совпадают с атомной массой кислорода в Периодической системе?
3. Чему равны энергия и длина связи в молекуле O_2 ? Почему для описания связи в этой молекуле не применяют метод ВС? Применяя метод МО, приведите энергетическую диаграмму этой молекулы, определите кратность химической связи, объясните парамагнитные свойства кислорода и увеличение прочности связи при отрыве электрона от молекулы.
4. Почему кислород обладает парамагнитными свойствами? Почему магнитная восприимчивость жидкого и твердого кислорода, определяемая опытным путем, оказывается меньше теоретически рассчитанной?
5. Опишите физические свойства кислорода. Вычислите его относительную плотность по водороду и воздуху и абсолютную плотность (массу одного литра). Приведите данные о растворимости кислорода в воде. В какой воде кислород растворяется лучше: в холодной или горячей? в пресной или соленой? в подкисленной или содержащей щелочь? Сколько неспаренных электронов содержит атом хрома в основном состоянии?

6. Какие продукты образуются при взаимодействии серы с концентрированной серной кислотой?
7. Найдите какое соединение серы проявляет только окислительные свойства?
 а) H_2S б) S в) SO_3 г) H_2SO_3
8. Какое соединение серы проявляет только восстановительные свойства?
9. Найдите степень окисления иона хрома в дихромат калия. а) +3 б) +6 в) +4 г) +2
10. При помощи какого вещества можно определить сульфатный ион?
 а) NaCl б) NH_4Cl в) KCl г) BaCl_2

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

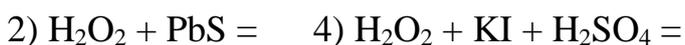
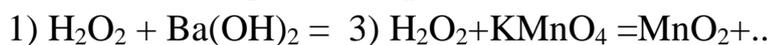
- Какой объем воды образуется при сгорании смеси, состоящей из 10 л водорода и 50 л воздуха? Какое вещество взято в избытке и чему равен объем избытка?
- Почему многие химические процессы, не идущие в воздушной среде, интенсивно идут в атмосфере кислорода? Приведите примеры веществ, которые устойчивы в воздухе, но интенсивно горят в кислороде. Почему температура горения в кислороде выше, чем горения в воздухе?
- Какой объем кислорода следует добавить к одному литру воздуха, чтобы содержание в нем кислорода повысилось до 40 % (объемных)?
- Напишите продукты реакций с участием кислорода и укажите условия их протекания:
 1) $\text{S} + \text{O}_2 =$ 3) $\text{NO} + \text{O}_2 =$ 5) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 =$
 2) $\text{Na} + \text{O}_2 =$ 4) $\text{HI} + \text{O}_2 =$ 6) $\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- Напишите продукты реакций с участием кислорода и укажите условия их протекания:
 1) $\text{O}_2 + \text{P}_4 =$ 3) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 =$
 2) $\text{O}_2 + \text{F}_2 =$ 4) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 =$
 5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 =$ 6) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} =$
- Опишите применение кислорода в металлургии, при получении азотной и серной кислот и в медицине. Приведите другие примеры применения кислорода. Объясните роль кислорода в жизни человека и животных.
- В каких химических реакциях образуется озон? Почему невозможно получение чистого озона ни в озонаторах, ни в химических реакциях?
- Как образуется озон в природе и как его получают в технике? Какой объем кислорода необходимо пропустить через озонатор, который дает выход озона 10 %, чтобы получить 1 л озона?

9. При пропускании через раствор иодида калия 2,6 л озонированного кислорода (20 °С, 100 кПа) выделилось 2,54 г иода. Вычислите содержание озона в кислороде, ответ выразите в объемных процентах.
10. Осушенный и очищенный от CO_2 воздух объемом 100 л (н.у.) пропустили через озонатор, при этом 8 % кислорода превратилось в озон. Полученный газ пропустили через раствор иодида калия. Какая масса иода образовалась? Какой объем хлора (н.у.) потребуется для превращения этого йода в HIO_3 ?
11. Как возникает озоновый слой в атмосфере, почему его существование является условием жизни на Земле? Какие промышленные газы, выбрасываемые в атмосферу, разрушают озоновый слой? Почему для озонового слоя в атмосфере особенно опасны фреоны?
12. Почему при растворении многих (каких?) веществ в воде происходит их электролитическая диссоциация? Опишите механизм этого процесса на примере HCl и NaCl . Напишите схемы диссоциации H_2SO_4 , Na_2SO_4 , KHSO_4 и $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$. Определите степень диссоциации гидросульфата калия в одномолярном растворе по первой и второй ступеням.
13. Почему при кристаллизации из воды многих солей они выделяются в виде кристаллогидратов? Один из кристаллогидратов называется кристаллической содой. Определите формулу этого соединения, если оно содержит 16,08 % натрия, 4,20 % углерода, 72,72 % кислорода и 7,00 % водорода.
14. Почему растворенные соли при выделении из воды образуются в виде кристаллогидратов? Кристаллогидраты сульфата натрия и хлорида бария взяли по одному грамму и прогрели до постоянной массы, которая оказалась равной 0,4410 г для первого вещества и 0,8526 г - для второго. Определите формулы кристаллогидратов.
15. Почему вода часто содержится во внутренней сфере комплексных соединений? Как называются эти соединения? Определите формулу такого соединения, в котором массовые доли воды, ионов Cl^- и Fe^{3+} равны 39,97 %, 39,36 % и 20,67 %, соответственно.
16. Почему в чистой дистиллированной воде имеются катионы гидроксония и гидроксид-анионы? Каким показателем выражается их концентрация? Вычислите этот показатель для чистой воды, после растворения в одном литре воды 2,45 г H_2SO_4 и после растворения в одном литре воды одного грамма NaOH .
17. При растворении в воде многих веществ происходит их взаимодействие с водой, в результате которого изменяется среда раствора. Как называется это взаимодействие и как оно объясняется? Приведите примеры и классификацию

этого взаимодействия. Для 0,1 М раст-вора NH_4Cl вычислите константу равновесия (как она называется?) этого взаимодействия.

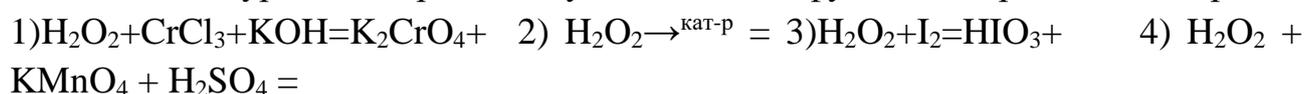
18. Приведите примеры химических реакций, в которых вода выступает в роли окислителя, восстановителя, катализатора или только среды. Какая масса алюминия может быть окислена 100 мл H_2O в щелочном растворе? Какой объем водорода (40 °С; 105 кПа) выделится при этом?

20. Напишите уравнения реакций, укажите в них функцию пероксида водорода:



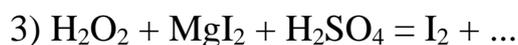
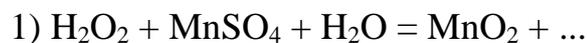
При взаимодействии 100 г раствора пероксида водорода с подкисленным серной кислотой раствором иодида калия образовалось 76,2 г иода. Вычислите массовую долю H_2O_2 в раст-воре.

21. Напишите уравнения реакций, укажите в них функцию пероксида водорода:



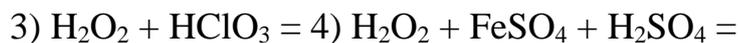
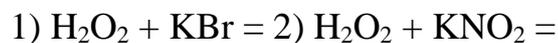
Какой объем кислорода (15 °С; 110 кПа) выделится при взаимодействии 100 мл 0,05М раст-вора перманганата калия с избытком пероксида водорода в сернокислом растворе?

22. Напишите уравнения реакций, укажите в них функцию пероксида водорода:



Какой объем 22%-го раствора H_2O_2 ($\rho=1,08$) потребуется для восстановления в присутствии серной кислоты всего дихромата калия в 0,5л децимолярного раствора? Какой объем кислорода, измеренный при нормальных условиях, выделится из раствора?

23. Напишите уравнения реакций, укажите в них функцию пероксида водорода:



24. Какое количество атомов кислорода содержится в 9,8 серной кислоты?

25. В какой массе озона содержится $3 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода?

26. Найдите атомную массу элемента, если в шести валентном оксиде элемента массовая доля кислорода составляет 48%.

27. Доведите реакцию $\text{Cu} + \text{конц } \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ до конца и найдите сумму коэффициентов?

28. Сколько литров (н.у) сероводорода можно получить из 1 кг руды содержащего 88% сульфида железа?
29. Найдите элемент наивысший оксид отвечающего формуле ЭО₃ и в водородном соединении содержащей 2,47% водорода?
30. Определить массу алюминия вступающего без остатка с 32 граммами серы?
31. Опишите строение атома серы. Какие валентности и степени окисления возможны для серы? Почему для серы характерно образование цепочечных химических связей? Изобразите строение молекулы циклооктасеры. Какое образное название отражает строение этой молекулы?
32. В каком виде сера находится в природе, чему равен её кларк? Какая из аллотропных модификаций представляет собой самородную серу? В состав каких минералов входит сера? Встречаются ли на Земле газообразные соединения серы? Какими химическими формулами выражается состав пирита, мирабилита, смитсонита?
33. Как выделяют самородную серу из «пустой» породы? Как получают серу из природного газа и из газов, получаемых при переработке сульфидных руд? Как очищают серу от примесей? Какие объемы H₂S и SO₂ должны провзаимодействовать для того, чтобы образовалось 100 кг серы?
34. Какие изменения происходят при нагревании серы? Что происходит с серой при её смешивании с водой, сероуглеродом, ацетоном, бензо-лом? Какая химическая реакция протекает при кипячении серы в растворах щелочей, к какому типу реакций она относится?
35. При растворении 3,24 г серы в 40 г бензола температура его кипения повысилась на 0,81 градуса. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе бензола?
36. Привести примеры реакций, в которых сера является окислителем, восстановителем и диспропорционирует. Что свидетельствует об уменьшении окислительных свойств серы в сравнении с кислородом? Почему реакции окисления серой в ряде случаев (привести примеры) идут с большей скоростью, чем окисление кислородом? Вычислите энтальпию реакций серы с магнием, кальцием, стронцием, барием и объясните увеличение её абсолютного значения.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №14**ЭЛЕМЕНТЫ VII –А ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

В подгруппу галогенов входят - фтор F, хлор Cl, бром Br, астат At (астат - радиоактивный элемент, редко встречающийся в природе). Это p-элементы VII группы главной подгруппы периодической системы в следующей таблице.

Таблица-14.1

Электронное строение и некоторые свойства элементов подгруппы галогенов

| Символ и название элемента | Фтор F | Хлор Cl | Бром Br | Йод I | Астат At |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------|----------------|--------------------|-------------|
| Порядковый номер | 9 | 17 | 35 | 53 | 85 |
| Строение внешнего электронного слоя | $2s^2 2p^5$ | $3s^2 3p^5$ | $4s^2 4p^5$ | $5s^2 5p^5$ | $6s^2 6p^5$ |
| Энергия ионизации, эВ | 17,42 | 12,97 | 11,84 | 10,45 | -9,2 |
| Сродство атома к электрону, эВ | 3,45 | 3,61 | 3,37 | 3,08 | -2,3 |
| Радиус атома, км | 0,064 | 0,099 | 0,114 | 0,133 | - |
| Степени окисления | -1 | -1, +1, +3, +5, +7 | -1, +3, +5, +7 | -1, +1, +3, +5, +7 | - |
| $t_{пл.}(^{\circ}C)$ | -219 | -101 | -8 | -114 | -227 |
| $t_{кип.}(^{\circ}C)$ | -183 | -34 | 58 | 185 | 317 |
| $\rho(г/см^3)$ | 1,51 | 1,57 | 3,14 | 4,93 | — |
| Растворимость в воде (г /100 г воды) | реагирует с водой | 2,5:1 | ,5 | 0,02 | |

На внешнем энергетическом уровне их атомы имеют по семь электронов, общая электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов галогенов одинакова: p^5 . С возрастанием порядкового номера элементов увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, ослабевают неметаллические свойства (увеличиваются металлические свойства); фтор и хлор - газы, бром - жидкость, йод - твердое вещество; галогены - сильные окислители, окислительная способность элементов уменьшается с увеличением атомной массы. Они легко присоединяют по одному электрону, проявляя степени окисления (-1). Такую степень окисления галогены имеют в соединениях с водородом и металлами. Однако атомы галогенов, кроме фтора, могут проявлять и положительные

степени окисления: (+1), (+3), (+5), (+7). Это ядовитые вещества. Молекулы галогенов в свободном виде построены из двухатомных молекул и являются типичными неметаллами или простыми веществами (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). Сила галогеноводородных кислот возрастает с увеличением атомной массы.

Фтор - встречается на земной поверхности исключительно в виде солей. Общее его содержание в земной коре составляет 0,02%. В природе фтор встречается главным образом в виде фторида кальция CaF_2 (минерал флюорит), называемого плавиковым шпатом.

Молекула фтора состоит из двух атомов. В обычных условиях - это газ светло-жёлтого цвета, имеющий резкий запах. Он обладает низкой температурой плавления ($-223^\circ C$) и кипения ($-187^\circ C$), легче воздуха, очень ядовитый, трудно сжижающийся. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5$. Имеет один неспаренный электрон, поэтому фтор бывает только одновалентным, а степень окисления всегда (-1). Фтор - самый электроотрицательный элемент (4,0), самый активный неметалл, сильный окислитель.

В атмосфере фтора водород воспламеняется без предварительного поджигания, образуя фторид водорода. Водный раствор фторида водорода представляет кислоту и называется она плавиковой. Является слабой кислотой. Соли этой кислоты носят название фторидов. Большинство их трудно растворимо в воде - из производных обычных металлов хорошо растворяются лишь фториды Na, K, Ag, Al, Sn и Hg. Все соли плавиковой кислоты ядовиты. Сама она при попадании на кожу вызывает образование болезненных и трудно заживающих ожогов (особенно под ногтями). Поэтому работать с ней следует в резиновых перчатках. AgF - хорошо растворим в воде.

Фтор исключительно активен химически - он сильнейший окислитель. Фтор при нагревании реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом, платиной, с азотом, кислородом, углеродом фтор непосредственно не реагирует. Горит в нём даже нагретая вода, если на поверхность её направить струю фтора, стекло (в виде ваты):



6. фосфор и сера воспламеняются в газообразном фторе и сгорают по реакциям:



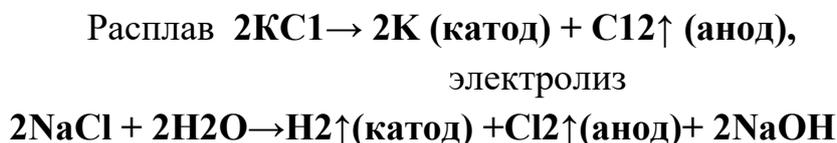
Вследствие высокой активности фтор вызывает коррозию почти всех металлов. В настоящее время фтор широко применяется для синтеза полимерных материалов - фторопластов, отличающихся высокой химической стойкостью. Жидкий фтор и ряд его соединений применяются в качестве окислителя ракетного топлива.

14.1. Хлор и его соединения

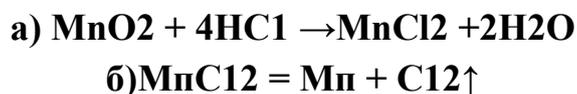
По распространенности в природе хлор близок к фтору - на его долю приходится 0,02% от общего числа атомов земной коры. Человеческий организм содержит 0,25% хлора по весу. В свободном состоянии хлор встречается только в вулканических газах.

В обычных условиях хлор - газ жёлто - зелёного цвета, с удушающим запахом, негорючий, в 2,5 раза тяжелее воздуха. Электронная конфигурация последнего электронного уровня $3s^2 3p^5$. Характерная степень окисления (-1). В соединениях же с более электроотрицательным фтором, кислородом и азотом он проявляет положительные степени окисления. Может быть (+1), (+3), (+5) и (+7). Типичный неметалл. При охлаждении до (-34°C) хлор переходит в жидкое состояние. Ограниченно растворяется в воде: один объем воды растворяет при обычных условиях около 2,5 объёма хлора. Молекула хлора двухатомна. Получение:

1. В промышленности хлор получают электролизом расплава или раствора хлоридов щелочных металлов: электролиз



В лабораторных условиях хлор можно получить при действии оксида марганца (IV) MnO_2 на соляную кислоту при нагревании. Хлор собирается в банке (избыток хлора поглощается раствором едкого натра. Реакция протекает в две стадии:



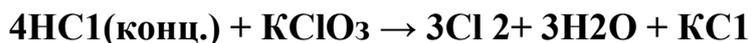
Объединив эти два уравнения, получим:



Хлор при этой реакции выделяется, в хлорид марганца остаётся в растворе.

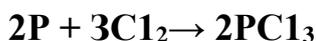
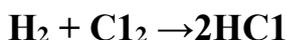
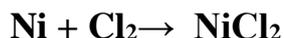
Вместо окислителя MnO_2 можно применить перманганат калия. Тогда реакция протекает при обычной температуре, т.е. без нагревания:



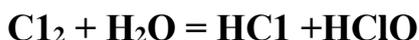


Присутствие в воздухе даже незначительного количества хлора вызывает раздражение дыхательных путей и кашель. Хлор - очень активный окислитель. При нагревании он реагирует с водородом, металлами и большинством неметаллов (за исключением кислорода O_2 , азота N_2 и инертных газов).

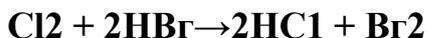
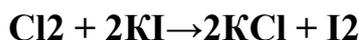
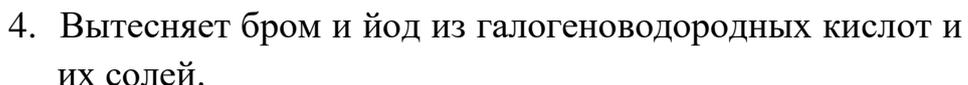
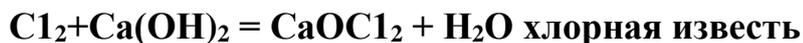
Химические свойства:



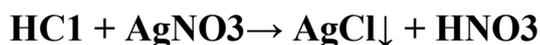
Умеренно растворяется в воде с образованием двух кислот-соляной (сильная кислота) и хлорноватистой (слабая кислота). Реакция обратимая. Полученный раствор в лаборатории называют "хлорной водой".



гипохлорит калия



Образование белого творожистого осадка хлорида серебра, нерастворимого в минеральных кислотах, используется в качестве качественной реакции для обнаружения хлорид-иона в водном растворе.



Хлорид серебра на свету темнеет, разлагаясь на серебро и свободный хлор.

Хлор широко применяется в народном хозяйстве вашей страны. Он применяется для промышленности получения соляной кислоты и приготовления веществ, используемых при отбеливании тканей, бумаги. Вода, применяемая для питья и бытовых нужд, обеззараживается, т.е. освобождается от болезнетворных микроорганизмов путём хлорирования - растворения в ней перед пуском в

водопроводную ось незначительного количества хлора. Одним из важных соединений хлора является хлороводород.

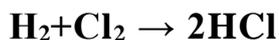
14.2. Хлороводород

Физические свойства. HCl - Безцветный газ с резким запахом, ядовитый, тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде (1:400), $t_{\text{пл.}} = -114^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -85^{\circ}\text{C}$. Во влажном воздухе «дымит» вследствие образования с водяными парами воздуха мельчайших капелек тумана. Водный раствор хлороводорода называется соляной кислотой. Концентрированная соляная кислота «дымит» во влажном воздухе. Это происходит потому, что из неё выделяется газообразный хлороводород. Молекулы хлороводорода, встречаясь с водяными парами воздуха, образуют мельчайшие капельки соляной кислоты. Эти капельки, взвешенные в воздухе, и образуют туман. Растворимость хлороводорода весьма велика: при обычных условиях 1 объем воды способен поглотить до 450 объемов хлористого водорода. Соляная кислота содержится в желудочном соке. Она способствует пищеварению. **Получение.** 1. В промышленности соляная кислота получается двумя способами:

а) сульфитным, получается кислота, загрязненная примесями:



б) синтетическим (горение водорода в хлоре), при этом получается чистая кислота:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Исходя из положения в периодической системе и электронного строения атомов, опишите общие свойства хлора, брома и иода: 1) валентные возможности, 2) степени окисления в соединениях, 3) закономерности изменения металлических и неметаллических свойств, 4) состав: а) молекул простых веществ, б) соединений с водородом и металлами, в) оксидов и гидроксидов, г) соединений между собой.

2. Чему равна энергия связи в молекулах галогенов и почему она уменьшается в ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2 - \text{At}_2$? Объясните образование этих молекул методом ВС; определите кратность химической связи. Имеется ли в этих молекулах дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие, укрепляющее основную связь? Если имеется, как оно называется?

3. Как и почему изменяются агрегатное состояние, температура плавления и кипения в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2 - \text{At}_2$?

4. Почему хлор, бром и иод хорошо растворяются в органических растворителях и плохо растворяются в воде?
5. Опишите цепной механизм реакции хлора с водородом и его внешнее проявление. Какое практическое значение имеет эта реакция? Приведите примеры других реакций, протекающих по такому же механизму.
6. Многие металлы сгорают в хлоре. Какая масса алюминия сгорает в одном литре хлора, если объем газа был измерен до опыта при 20 °С и 100 кПа? Какая масса хлорида алюминия при этом образуется?
7. Почему некоторые реакции с бромом (например, взаимодействие порошкообразного алюминия) протекают энергичнее, чем с хлором?
8. Реакцию порошкообразного алюминия с иодом инициирует одна капля воды, поэтому воду можно считать катализатором этой реакции. Как Вы считаете, в чем состоит механизм действия воды как катализатора?
9. Почему золото, не взаимодействующее при обычных условиях с водой и сухим хлором, взаимодействует с влажным хлором? Поэтому хлор тщательно сушат перед наполнением им стальных баллонов или стальных железнодорожных цистерн перед транспортировкой? Какие вещества можно использовать в качестве осушителей хлора?
10. Почему фтор находится в седьмой группе Периодической системы? Почему он во всех соединениях одновалентен и имеет степень окисления -1? Напишите формулы следующих соединений: фтороводород, фторид кремния, гидрофторид калия, гексафтороплатинат (IV) аммония.
11. Объясните химическую связь в молекуле F_2 методами валентных связей и молекулярных орбиталей. Имеется ли в этой молекуле дополнительное донорноакцепторное взаимодействие между атомами, укрепляющее основную связь? Чему равна энергия связи в молекуле фтора? Увеличивается или уменьшается энергия связи в процессе: $F_2 - e = F_2^+$?
12. Чем объясняется высочайшая реакционная активность фтора и максимальное значение (2,87 В) окислительно-восстановительного потенциала полуреакции: $F_2 + 2e = 2F^-$?
13. Опишите взаимодействие фтора с неметаллами: водородом, серой, фосфором и кремнием.
14. Показателем высочайшей химической активности фтора является его взаимодействие с благородными газами: криптоном, ксеноном и радоном. При каких условиях фтор взаимодействует с ксеноном и какие продукты при этом образуются? Напишите уравнения реакций.
15. Показателем высокой химической активности фтора является его взаимодействие с другими галогенами. Напишите уравнения всех возможных реакций фтора с хлором и йодом.
16. При каких условиях фтор взаимодействует с кислородом и какие продукты при этом образуются? Напишите уравнения реакций.

17. Показателем высочайшей активности фтора является его взаимодействие с таким инертным веществом как диоксид кремния: аморфный SiO_2 в атмосфере фтора самовоспламеняется. Напишите уравнение реакции и проведите расчет её стандартных термодинамических параметров.
18. В каком соединении элементов VII группы связывающая электронная пара больше смещена от одного элемента к другому?
 а) HBr б) HI в) HAt г) HF
19. Какие кислоты хлора обладают только окислительными свойствами
 а) HClO б) HClO_2 в) HClO_3 г) HClO_4
20. Какой оксид марганца обладает амфотерным свойствам? а) MnO б) Mn_2O_3
 в) MnO_2 г) MnO_3
21. Найдите электронную конфигурацию иона марганца Mn^{4+}
 а) $\dots 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ б) $\dots 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$
 в) $\dots 3s^2 3p^6 4s^2 3d^0$ г) $\dots 3s^2 3p^6 4s^0 3d^0$
22. Под действием какого вещества разлагается вода?
23. Укажите с каким оксидом вступает в реакцию хлор водород?
 а) SiO_2 б) CO_2 в) MgO г) CO
24. Какой элемент восстанавливается при термическом разложении Бертолетовой соли? а) K б) Cl в) O_2 г) K и O_2
25. Укажите в каких молекул марганец проявляет и окислительные и восстановительные свойства 1) MnO_2 , 2) Mn_3O_4 , 3) Mn , 4) MnO 5) K_2MnO_4 , 6) KMnO_4



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите массу (г) хлорной извести, которая получается при действии 28,4г хлора на гашенную известь.
2. Определите массу серы, которая взаимодействует с 112 л фтора (н.у.) и объем образующегося газообразного гексафторида серы. С какими неметаллами фтор не взаимодействует при любых условиях?
3. Определите объем газа в литрах (н.у.) образующегося в результате разложения 31,6г перманганата калия.
4. В каком виде фтор находится в природе и как его получают в молекулярном виде? Почему невозможно получить фтор из его соединений химическим путем?
5. Какое количество электричества расходуется на получение одного м^3 фтора электролизом расплава KHF_2 , если выход по току равен 90 %? 6. Напишите схемы

электродных процессов и общее уравнение электролиза. Почему невозможно получить фтор электролизом раствора KHF_2 ?

5. Напишите уравнения реакций фтора с кальцием, железом и золотом. Почему фтор до $300\text{ }^\circ\text{C}$ не взаимодействует с медью и до $600\text{ }^\circ\text{C}$ – с никелем, хотя с менее активными металлами, например с золотом, он взаимодействует при обычных условиях?

6. Фтороводород получают из флюорита, содержащего 92 % CaF_2 . При этом используется 96%-я серная кислота ($\rho = 1,96$), которую берут в 40%-м избытке. Выход реакции составляет 95 %. Вычислите объем HF (н.у.), получаемого из 100 кг флюорита, и объем расходуемой кислоты.

7. Фтороводород, в отличие от HCl , характеризуется необычно высокой теплотой испарения ($32,6\text{ кДж/моль}$) и неограниченной растворимостью в воде. Чем объясняются эти особенности фтороводорода?

8. Как объяснить тот факт, что одноосновная фтороводородная кислота образует ионы HF и кислые соли? Можно ли утверждать, что существует молекула H_2F_2 ? Какое строение имеет эта «молекула», каков механизм образования химических связей в ней и чему равны характеристики связей (длина, энергия, валентные углы)? – 2

9. Напишите схему диссоциации фтороводородной кислоты в водном растворе и вычислите водородный показатель ее децимолярного раствора. Почему эта кислота, в отличие от соляной, бромоводородной и йодоводородной, является слабой?

10. Напишите уравнения реакций фтороводородной кислоты с цинком, гидроксидом алюминия, раствором KOH и газообразным аммиаком. Какой объем 20%-й HF ($\rho=1,07$) расходуется на взаимодействие с одним молем аммиака, какая масса гидрофторида аммония при этом образуется?

11. Фтороводородную кислоту отличает от остальных кислот её способность взаимодействовать с диоксидом кремния и кремний-содержащими минералами и «разъедать» стекло. Напишите уравнения двух стадий взаимодействия фтороводородной кислоты с SiO_2 . Какую функцию выполняет эта кислота на первой и второй стадии взаимодействия?

12. Сколько граммов хлорной воды потребуется для окисления 3,9 г хлорида олова (II) в хлорид олова (IV), если в 100 г воды при 20°C растворяется 0,73 г хлора?

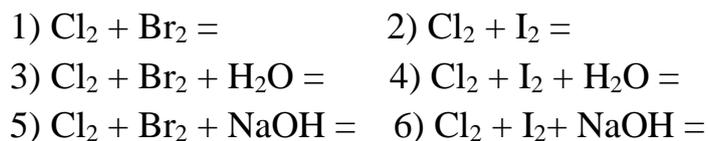
13. Какая масса бромной воды потребуется для окисления 30,4 г сульфата железа (II) в сернокислом растворе, если в 100 г воды при $20\text{ }^\circ\text{C}$ растворяется 3,58 г брома?

14. Вычислите объем хлора (20 °С; 102,5 кПа), теоретически необходимый для взаимодействия с одним литром нагретого 11%-го раствора гидроксида калия ($\rho = 1,10$).
15. Какая масса брома расходуется на взаимодействие с одним литром 14%-го раствора Na_2CO_3 ($\rho=1,15$)? Чему равен объем (н.у.) образующегося в этой реакции углекислого газа?
16. Какое количество электричества (в ампер-часах) потребуется для получения одной тонны хлора при электролизе хлорида натрия, если выход по току составляет 95 %? Какой объем водорода выделится при этом и какая масса NaOH накапливается в растворе?
17. Электролиз раствора хлорида натрия проводился 5 ч при силе тока 10 А. При этом выделилось 20 л хлора (н.у.). Напишите схемы электродных процессов и общее уравнение электролиза. Определите выход по току.
18. Какой объем хлора (н.у.) можно теоретически получить из 1 м³ раствора ($\rho = 1,23$), содержащего 20,7 % NaCl и 4,3 % MgCl_2 ?
19. Какой объем хлора (при 40 °С и 98 кПа) образуется при взаимодействии концентрированной соляной кислоты с 10 г диоксида марганца, если MnO_2 расходуется на 50 %?
20. Какой объем соляной кислоты ($\omega=30$ %, $\rho=1,15$) теоретически провзаимодействует с 15,8 г KMnO_4 и какой объем хлора, приведенный к нормальным условиям, выделится при этом?
21. Какой объем соляной кислоты ($\omega = 35,2$ %, $\rho = 1,175$) и какая масса дихромата калия провзаимодействовали с выделением хлора, если его оказалось достаточно для окисления одного моля FeCl_2 до FeCl_3 ?
22. Какой объем хлора (25 °С, 100 кПа) и какой объем 40%-го раствора KBr ($\rho=1,37$) потребуются для получения одного килограмма брома?
23. Какой объем хлора (25°С, 100 кПа) необходимо пропустить через 10 л 40%-го раствора KI ($\rho = 1,40$) для выделения из него всего йода?
24. Йод содержится в морских водорослях. После их обработки получают раствор, содержащий 45 % йодида калия. Йод получают из этого раствора взаимодействием с диоксидом марганца в присутствии H_2SO_4 . Какая масса раствора и MnO_2 расходуется на получение одного килограмма йода?
25. Какая масса йода образуется при взаимодействии избытка раствора йодида натрия с 100 мл 10%-го раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\rho = 1,07$)?
26. Город с населением около 500 тысяч человек потребляет ежедневно до 200000 м³ водопроводной воды. Какой объем хлора (н.у.) затрачивается на

хлорирование этой воды, если содержание хлора в ней должно быть не менее 0,3 мг/л?

27. Сколько граммов иода и какой объем спирта ($\rho = 0,79$) надо взять для приготовления 200 г иодной настойки, применяющейся в медицине и представляющей собой 10%-й раствор йода в спирте?

28. Напишите продукты взаимодействия галогенов между собой в газовой фазе, в воде и в растворе щелочи:



29. Иод образует с хлором два соединения, массовая доля хлора в которых составляет 21,8 % и 45,6 %. Установите формулы соединений.

30. Предположим, что в 1 л соляной кислоты содержится 232 г хлороводорода ($\rho=1,105$). Определите массовую долю (%) кислоты, ее молярную и эквивалентную концентрацию.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №15

ЭЛЕМЕНТЫ VI А-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

15.1. Элементы VIII А группы периодической системы

Инертные газы

Элементы VIIIA группы в периодической системы элементов является гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe) радиоактивный радон (Rn). Формально к этой группе также причисляют недавно открытый оганесон (Og), однако его химические свойства почти не исследованы. Эти элементы называется инертные газы, (также благородные или редкие газы) — группа химических элементов со сложными свойствами: при нормальных условиях они представляют собой одноатомные газы без цвета, запаха и вкуса с очень низкой химической реактивностью. Благородные газы химически неактивны и способны участвовать в химических реакциях лишь при экстремальных условиях.

Характеристики благородных газов объяснены современными теориями структуры атома: их электронные оболочки из валентных электронов являются заполненными, тем самым позволяя участвовать лишь в

очень малом количестве химических реакций: известны всего несколько сотен химических соединений этих элементов.

Неон, аргон, криптон и ксенон выделяют из воздуха специальными установками, используя при этом методы сжижения газов и фракционированной конденсации. Источником гелия являются месторождения природного газа с высокой концентрацией гелия, который отделяется с помощью методов криогенного разделения газов. Радон обычно получают как продукт радиоактивного распада радия из растворов соединений этого элемента.

Инертные газы отличаются химической неактивностью (отсюда и название). Тем не менее, в 1962 году Нил Барлетт показал, что все они при определённых условиях могут образовывать соединения (особенно охотно со фтором). Наиболее «инертны» неон и гелий: чтобы заставить их вступить в реакцию, нужно применить много усилий, искусственно ионизируя каждый атом. Ксенон же, наоборот, слишком активен (для инертных газов) и реагирует даже при нормальных условиях, демонстрируя чуть ли не все возможные степени окисления (+1,+2,+4,+6,+8). Радон тоже имеет высокую химическую активность (по сравнению с лёгкими инертными газами), но он радиоактивен и быстро распадается, поэтому подробное изучение его химических свойств осложнено, в отличие от ксенона.

Инертные газы бесцветны, прозрачны и не имеют запаха и вкуса. В небольшом количестве они присутствуют в воздухе и некоторых горных породах, а также в атмосферах некоторых планет-гигантов и планет земной группы. Гелий является вторым (после водорода) по распространённости элементом во Вселенной, однако для Земли он является редким газом, который улетучился в космос во время образования планеты. Почти весь добываемый гелий является радиогенным продуктом происходящего в течение миллиардов лет в недрах Земли альфа-распада урана, тория и их дочерних элементов; лишь малая часть земного гелия сохранилась от эпохи образования Солнечной системы. Аналогично, по большей части радиогенным является и аргон, возникший в результате постепенного радиоактивного распада калия-40.

При нормальных условиях все элементы 18-й группы (кроме, возможно, оганесона) являются одноатомными газами. Их плотность растёт с увеличением номера периода. Плотность гелия при нормальных условиях примерно в 7 раз меньше плотности воздуха, тогда как радон почти в восемь раз тяжелее воздуха.

При нормальном давлении температуры плавления и кипения у любого благородного газа отличаются менее чем на 10 °С; таким образом, они остаются жидкими лишь в малом температурном интервале. Температуры сжижения и

кристаллизации растут с ростом номера периода. Гелий под атмосферным давлением вообще не становится твёрдым даже при абсолютном нуле - единственный из всех веществ. Инертные газы не обладают химической токсичностью. Однако атмосфера с увеличенной концентрацией инертных газов и соответствующим снижением концентрации кислорода может оказывать удушающее действие на человека, вплоть до потери сознания и смерти. Известны случаи гибели людей при утечках инертных газов.

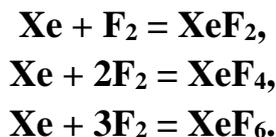
Ввиду высокой радиоактивности всех изотопов радона он является радиотоксичным. Наличие радона и радиоактивных продуктов его распада во вдыхаемом воздухе вызывает стохастические эффекты хронического облучения, в частности рак.

Инертные газы обладают биологическим действием, которое проявляется в их наркотическом воздействии на организм и по силе этого воздействия располагаются по убыванию в следующем порядке (в сравнении приведены также азот и водород): Xe — Kr — Ar — N₂ — H₂ — Ne — He. При этом ксенон и криптон проявляют наркотический эффект при нормальном барометрическом давлении, аргон — при давлении свыше 0,2 МПа (2 атм), азот — свыше 0,6 МПа (6 атм), водород — свыше 2,0 МПа (20 атм). Наркотическое действие неона и гелия в опытах не регистрируются, так как под давлением раньше возникают симптомы «нервного синдрома высокого давления» (НСВД). Получение благородных газов. Получают благородные газы фракционной перегонкой жидкого воздуха.

15.2. Химические свойства благородных газов

Гелий, неон и аргон не образуют химических соединений и только их можно назвать истинными «инертными» газами. Криптон, ксенон и радон образуют соединения с кислородом и фтором, а также комплексные соединения.

Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем, при этом образуется смесь фторидов:



Состав образующейся смеси зависит от соотношения компонентов в исходной смеси, времени и условий взаимодействия.

Дифторид ксенона может быть получен при окислении ксенона фторидом серебра (I): $2\text{AgF}_2 + 2\text{BF}_3 + \text{Xe} = \text{XeF}_2 + 2\text{AgBF}_4$.

ксосоединения образуются из фторидов. Последующие работы Бартлетта позволили установить, что ксенон в зависимости от условий реакции образует два соединения с гексафторидом платины: XePtF_6 и $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$; при гидролизе их получаются одни и те же конечные продукты. Были открыты первые пять соединений ксенона: XePtF_6 , $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$, XeRuF_6 , XeRhF_6 , XePuF_6 . Американский ученый Классен попытался найти условия для непосредственного взаимодействия ксенона и фтора. Вскрыли сосуд и обнаружили в нем бесцветные кристаллы XeF_4 . Тетрафторид ксенона оказался вполне устойчивым соединением, молекула его имеет форму квадрата с ионами фтора по углам и ксеноном в центре. Интересно в химии ксенона то, что, меняя условия реакции, можно получить не только XeF_4 , но и другие фториды -- XeF_2 , XeF_6 .

Для синтеза дифторида ксенона совсем не обязательны жесткие условия. Заставить ксенон вступить в реакцию без участия фтора (или некоторых его соединений) пока не удалось. Все известные ныне соединения ксенона получены из его фторидов. Эти вещества обладают повышенной реакционной способностью. Лучше всего изучено взаимодействие фторидов ксенона с водой.

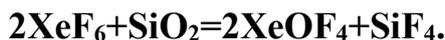
Гидролиз XeF_4 в кислой среде ведет к образованию окиси ксенона XeO_3 - бесцветных, расплывающихся на воздухе кристаллов. Молекула XeO_3 имеет структуру приплюснутой треугольной пирамиды с атомом ксенона в вершине. Это соединение крайне неустойчиво; при его разложении мощность взрыва приближается к мощности взрыва тротила. Соответствующая трехокиси неустойчивая кислота шестивалентного ксенона H_6XeO_6 образуется в результате гидролиза XeF_6 при 0°C : $\text{XeF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{HF} + \text{H}_6\text{XeO}_6$.

Интересна изученная недавно реакция дифторида ксенона с безводной HClO_4 . В результате этой реакции получено новое соединение

ксенона XeClO_4 -- чрезвычайно мощный окислитель, вероятно, самый сильный из всех перхлоратов.

Синтезированы также соединения ксено-на, не содержащие кислорода. Преимущественно это двойные соли, продукты взаимодействия фторидов ксенона с фторидами сурьмы, мышьяка, бора, тантала: $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_3$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ и $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$.

Вскоре после открытия Бартлетта было замечено, что фторид ксенона (VI) реагирует со стеклом:



Реакция протекает и дальше, конечным продуктом является опять же кислородное соединение XeO_3 . Помимо соединений ксенона были также получены некоторые соединения криптона и радона. Для криптона в настоящее время достоверно известно только дифторидное соединение KrF_2 и его производные и тетрафторид KrF_4 по свойствам напоминающие соединения ксенона.

Радон, несомненно, должен давать фторидные соединения не хуже ксенона, однако пока известно лишь о RnF_2 и некоторых его производных. Радон также растворим в воде и органических растворителях, с которыми он может образовывать молекулярные соединения, например $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Реагирует с хлором с образованием хлорида RnCl_4 .

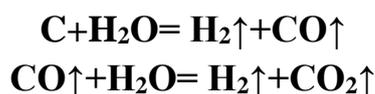
В обычных условиях гелий химически инертен, но при сильном возбуждении атомов он может образовать молекулярные ионы 2He^+ . Возможно также образование ионизированных молекул HeH^+ . Неон, также как и гелий при сильном возбуждении образует молекулярные ионы типа 2Ne^+ . Он химически инертен. Для него известны только соединения включения, такие как $\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

15.3. Водород и его свойства.

Водород (Hydrogenium – воду рождающий) Имеет 3 изотопа: протий H^1_1 , дейтерий H_2^1 или Д и тритий H_3^1 или Т, тритий образуется в атмосфере в результате ядерных реакций, вызванных действием космического излучения. Свободного водорода на Земле почти нет, в атмосфере его содержание не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ %. Практически весь водород находится в связанном состоянии в составе многих минералов, углей, нефти, живых и растительных организмов, но самым распространенным его соединением является вода. Водород – s-элемент, в различных вариантах периодической системы помещают его то в I А, вместе со щелочными металлами, то в VII А вместе с галогенами, а иногда рассматривают отдельно. Со щелочными металлами он сходен в том,

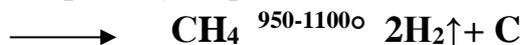
что образует положительный ион H^+ и играет роль восстановителя. Но с галогенами у него больше сходства: в гидридах активных металлов (CaH_2 , NaH), содержится ион H^- , подобный ионам H^- ($NaCl$, $CaCl_2$). Молекулы водорода и галогенов двухатомны (H_2 , Cl_2 , Br_2). Для водорода, как и для фтора, хлора, характерны газообразное состояние и неметаллические свойства. Потенциалы ионизации водорода и галогенов близки. Атомы водорода легко замещаются атомами галогенов в органических соединениях. Поэтому вариант ПС, где H возглавляет VII A группу более правилен. Особенности водорода – единственный валентный электрон водорода находится непосредственно в зоне действия атомного ядра. Особенности строения атома водорода обусловлено существование водородной связи. Получение H_2

В промышленности водород получают из воды и углеводородов. При этом восстановителем водорода при температуре ($600-900^\circ C$) являются атомы углерода



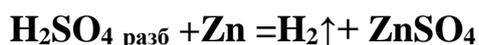
Конверсия метана с водяным паром: $CH_4\uparrow + H_2O = 3H_2\uparrow + CO\uparrow$

При более высокой температуре ($950-1100^\circ$) можно получить разложением метана особо чистый водород и углерод.

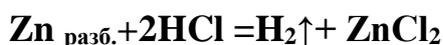


В лаборатории:

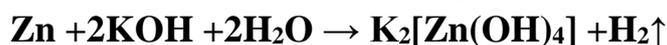
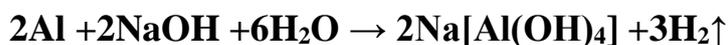
1. При действии разбавленного раствора кислоты на активный металл (в аппарате Киппа):



или



2. Щелочные металлы и щелочноземельные вытесняют водород из воды. Действием щелочей на цинк или алюминий или кремний:



3. Электролиз воды. Для увеличения электрической проводимости воды к ней добавляют электролит, например $NaOH$, H_2SO_4 или Na_2SO_4 . На катоде образуется 2 объема водорода, на аноде - 1 объем кислорода.



15.4. Химические свойства водорода

В соединениях водород всегда одновалентен. Для него характерна степень окисления +1, но в гидридах металлов она равна -1.

Молекула водорода состоит из двух атомов. Возникновение связи между ними объясняется образованием обобщенной пары электронов Н:Н или Н₂. Благодаря этому обобщению электронов молекула Н₂ более энергетически устойчива, чем его отдельные атомы. Чтобы разорвать в 1 моль водорода молекулы на атомы, необходимо затратить энергию 436 кДж: Н₂ = 2Н, ΔН° = 436 кДж/моль. Этим объясняется сравнительно небольшая активность молекулярного водорода при обычной температуре.

Со многими неметаллами водород образует газообразные соединения типа RH₄, RH₃, RH₂, RH.

1. С галогенами образует галогеноводороды: Н₂ + Cl₂ → 2HCl.

При этом с фтором — взрывается, с хлором и бромом реагирует лишь при освещении или нагревании, а с йодом только при нагревании.

2. Водород легко соединяется с кислородом, горит на воздухе или в атмосфере чистого кислорода бледно-синим пламенем:

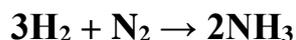


с выделением тепла. При обычных температурах реакция протекает медленно, выше 550°С — со взрывом. Смесь 2 объемов Н₂ и 1 объема О₂ называется гремучим газом.

3. При нагревании энергично реагирует с серой (значительно труднее с селеном и теллуrom):



4. С азотом с образованием аммиака лишь на катализаторе и при повышенных температурах и давлениях:



5. С углеродом при высоких температурах:

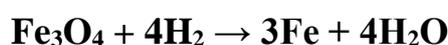
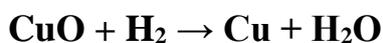


6. С щелочными и щелочноземельными металлами образует гидриды (водород-окислитель): Н₂ + 2Li → 2LiH

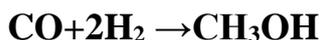
в гидридах металлов ион водорода заряжен отрицательно (степень окисления -1), то есть гидрид Na⁺H⁻ построен подобно хлориду Na⁺Cl⁻.

Со сложными веществами:

1. С оксидами металлов (используется для восстановления металлов):

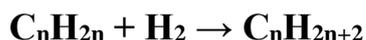


8. С оксидом углерода (II):



Синтез — газ (смесь водорода и угарного газа) имеет важное практическое значение, тк в зависимости от температуры, давления и катализатора образуются различные органические соединения, например НСНО, СН₃ОН и другие.

9. Ненасыщенные углеводороды реагируют с водородом, переходя в насыщенные:



Массовая доля водорода в земной коре составляет 1 % — это десятый по распространённости элемент. Однако его роль в природе определяется не массой, а числом атомов, доля которых среди остальных элементов составляет 17 % (второе место после кислорода, доля атомов которого равна ~52 %). Поэтому значение водорода в химических процессах, происходящих на Земле, почти так же велико, как и кислорода.

В отличие от кислорода, существующего на Земле и в связанном, и в свободном состояниях, практически весь водород на Земле находится в виде соединений; лишь в очень незначительном количестве водород в виде простого вещества содержится в атмосфере (0,00005 % по объёму для сухого воздуха). Водород входит в состав практически всех органических веществ и присутствует во всех живых клетках, где по числу атомов на водород приходится почти 63 %.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Для всех благородных газов напишите: 1) символы и названия элементов; 2) атомные номера; 3) формулу валентных электронов; 4) радиусы атомов; 5) ионизационные потенциалы; 6) степени окисления в соединениях. Объясните, почему эти элементы, в отличие от других газов (водорода, азота, кислорода и галогенов), не образуют двухатомных молекул.
- Чему равно содержание каждого благородного газа в воздухе, как их выделяют из воздуха и проводят их разделение? Вычислите теоретический объём воздуха, который необходим для получения: а) 1 л гелия; б) 100 л неона; в) 1 м³ аргона, г) 100 мл ксенона.
- С чем связано название гелия? При каких условиях гелий переходит в жидкое и твёрдое состояния? Какими необычными физическими свойствами обладает гелий в жидком состоянии, за открытие и объяснение которых двое российских физиков П.Л. Капица и Л.Д. Ландау стали лауреатами Нобелевских премий?

4. Учитывая физические и химические свойства азота и аргона, предложите несколько методов разделения этих газов.

5. Объясните, почему в ряду гелий – радон тем-пература кипения и энтальпия испарения увеличиваются, а молярный объём уменьшается: Газ He Ne Ar Kr Xe Rn Температура кипения, °С Энтальпия испарения, кДж/моль –268,9 0,092 – 245,9 1,84 –185,8 6,27 –152,0

9,66 –108,1 13,67 –61,9 17,97

Молярный объём, л/моль 22,426 22,424 22,392 22,351 22,263 22,218

6. Почему долгое время считалось, что благородные газы образуют химических соединений? Почему до сих пор не получены соединения гелия, неона и аргона? Приведите примеры соединений криптона, ксенона и радона и объясните, почему эти элементы в своих соединениях имеют чётные степени окисления?

7. Объясните существование нестойких молекулярных соединений благородных газов: Ar. $6H_2O$, Kr. $6H_2O$, Xe. $6H_2O$, Xe. $2C_6H_5OH$, Rn. $2C_6H_5OH$. Какое общее название имеют эти и подобные им соединения, при каких условиях они существуют?

8. Объясните, используя метод молекулярных орбиталей, возможность существования молекулярных ионов He^{2+} и Ne^{2+} . Можно ли объяснить их образование методом валентных связей?

9. Перечислите все соединения криптона, ксенона и радона с фтором. Почему энергия связи между атомами ксенона и фтора в соединении XeF_8 (100 кДж/моль) меньше, чем в XeF_6 (125) и в XeF_4 (135)? Какие продукты образуются при взаимодействии с водой (гидролизе) фторидов ксенона?

10. Почему фториды и оксофториды ксенона (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeF_8 , $XeOF_2$, $XeOF_4$, XeO_2F_2 , $XeOF_6$, XeO_2F_4 , XeO_3F_2) являются более сильными окислителями и фторирующими реагентами, чем фтор?

Напишите уравнения реакций:



11. Какие оксиды и кислоты образует ксенон, как их получают и каковы их свойства?

12. Приведите примеры ксенатов и перксенатов, опишите их получение и свойства. Напишите уравнения реакций ксената и перксената бария с разбавленной и концентрированной соляной кислотой и их разложения при нагревании.

13. Как можно объяснить строение молекул соединений ксенона: XeF_6 – октаэдрическое, XeO_4 – тетраэдрическое, XeF_4 – форма плоского квадрата, XeF_2 – линейная форма?

14. Какое отношение к благородным газам имеют: а) радоновые ванны; б) неоновая реклама; в) α -частицы; г) эманация радия; д) свет и тепло Солнца; е) английские химики Д. Рэлей и У. Рамзай; ж) российские физики П.Л. Капица и Л.Д. Ландау?

15. Какой элемент VIII группа в своих соединениях проявляет валентность восемь.

16. Почему водород является уникальным химическим элементом, не имеющим близких аналогов? Почему его размещают не только в седьмой, но и в первой группе периодической системы? Какие свойства водорода подобны свойствам галогенов, а какие – щелочных элементов?

17. Объясните химическую связь в молекуле водорода методом валентных связей и методом молекулярных орбиталей.

18. Опишите механизм ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами водорода. Почему водород имеет очень низкие температуры плавления ($-259,1$ °C) и кипения ($-252,6$ °C)?

19. Для обратимой реакции разложения водорода на атомы ($H_2 + 2H$) вычислите: а) энергию Гиббса, константу равновесия и степень разложения H_2 при 2000 К; б) температуру, выше которой прямой процесс (атомизация молекул) преобладает над обратным (рекомбинация атомов). Данные для расчетов: $\Delta H^{\circ}_f(H) = 217,2$ кДж/моль, $S^{\circ}(H_2) = 130,5$ Дж/(моль.К), $S^{\circ}(H) = 114,5$ Дж/(моль.К).

20. Почему водород при его образовании в какой-либо реакции (в момент выделения) является более сильным восстановителем, чем обычный водород? Запишите по стадиям (с расстановкой стехиометрических коэффициентов) уравнения реакций, в которых восстановителем является водород в момент выделения:



21. Приведите по 2–3 примера химических реакций, в которых водород является окислителем и восстановителем. Какова функция водорода при его взаимодействии с оксидами металлов? Вычислите объем водорода (при н.у.), который теоретически потребуются для получения 1 кг вольфрама из WO_3 . Какой объем будет занимать водород при условиях проведения реакции (800 °C; 101325 Па)?

22. Приведите по 2–3 примера химических реакций, в которых водород является окислителем и восстановителем. Какова функция водорода при получении гидридов? Какое количество, объем (при н.у.) и какая масса водорода

потребуется для получения гидридов натрия и кальция из одного кг каждого металла?

23. Опишите взаимодействие водорода с кислородом: механизм реакции, влияние катализаторов и т.д. Какая смесь водорода с кислородом называется «гремучим» газом? Определите парциальные давления H_2 и O_2 в гремучем газе и его относительную плотность по водороду и воздуху.

24. Объясните, как и почему изменяются свойства гидридов, образованных элементами одного периода, например в ряду: $NaH - MgH_2 - AlH_3 - SiH_4 - PH_3 - H_2S - HCl$. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие изменение свойств гидридов.

25. При каких условиях водород взаимодействует с галогенами, серой, азотом? Вычислите энтальпию, энергию Гиббса и константу равновесия реакции водорода с йодом при $500\text{ }^\circ\text{C}$.



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Неон состоит из трёх изотопов, массовые доли которых равны 90,48 % (^{20}Ne), 0,27 % (^{21}Ne) и 9,25 % (^{22}Ne). Вычислите атомную массу этого элемента с точностью до тысячных долей. Почему полученный результат не совпадает с атомной массой, приведённой в периодической системе?

2. Сколько не спаренных электронов у иона Co^{3+} ($Z_{Co} = 27$).

3. Определите массовую долю углерода в чугуне, если при сжигании его образца массой 20 г в токе кислорода образуется углекислый газ массой 2,2 г?

4. Образец минерала содержит 40% железа вычислите массовую долю карбоната железа (II) в этом образце.

5. При взаимодействии 19 г металла VIII группы с хлором образовалось 55,25 г хлорида. Определите металл.

6. Определить массовую долю сульфата железа (III) в растворе образованного растворением 61,6 г $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ в 138,4 г воды ($A_{Fe} = 56$, $A_S = 32$)

7. Укажите какое вещество и в какой массе (г) образуется, если 28 г железа взаимодействует с 12,8 г серы при этом какое вещество и в какой массе остается в избытке.

8. Найти массовую долю углерода в чугуне, если при обжиге 40 г образца чугуна в кислородном потоке образовался 4,4 г углекислого газа.

9. Определите массовую долю (%) чистого сульфата железа (II) в железном купоросе $FeSO_4 \cdot H_2O$.

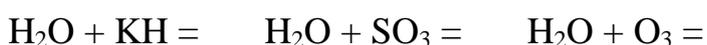
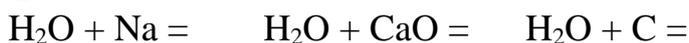
10. Определите массу сульфата железа (II) содержащего 0,25 моль серы.

11. Какие соединения водорода называют гидридами, по каким признакам они подразделяются на ионные, ковалентные и металлические? Напишите уравнения реакций:



12. Какая смесь водорода с воздухом является наиболее взрывоопасной? Какая реакция протекает при взрыве этой смеси и каков ее механизм? Вычислите состав этой смеси в объемных процентах, считая, что воздух состоит из азота (78 %), кислорода (21 %) и аргона (1 %).

13. Важнейшим соединением водорода является вода. Опишите химическую связь в молекуле H_2O и её строение, химические свойства воды (основнокислотные, окислительно-восстановительные, каталитические, как растворителя и т.д.). Напишите продукты реакций, укажите условия их проведения:

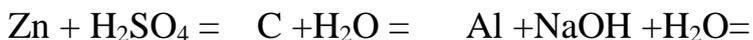


14. Водород входит в состав гидроксидов – оснований, кислот и амфолитов. Приведите их примеры, напишите схемы их электролитической диссоциации.

15. Водород входит в состав гидро- и гидроксо-солей. Приведите примеры таких солей и напишите схемы их электролитической диссоциации. Вычислите массовую долю водорода в гидрокарбонате натрия и в сульфате гидроксо-железа (II).

16. Водород хорошо растворяется в некоторых металлах. Например, в одном объёме палладия при н. у. растворяется 800 объемов водорода. Вычислите растворимость водорода в палладии в граммах на 100 г металла.

17. Напишите уравнения реакций, продуктом которых является водород:



Какие из этих реакций используются для получения водорода в промышленности, а какие – в лабораториях?

18. Сколько электричества (в ампер-часах) необходимо затратить на получение одного м³ водорода при электролизе воды, если выход по току равен 92,5 %? Какой объем кислорода выделяется при этом?

19. Какой объем водорода, приведенный к н.у., можно получить из одного м³ метана при его каталитическом взаимодействии с водяным паром? Какой объем

водорода можно получить дополнительно, если проводить конверсию оксида углерода (II), образующего в этой реакции?

20. Какой объем водорода (приведенный к н.у.) выделится при взаимодействии цинка массой 163,5 г с одним литром 30%-й HCl ($\rho = 1,15$)? 11. Какой объем водорода (приведенный к н.у.) выделится при взаимодействии одного килограмма гидрида кальция с водой?

21. Какой объем водорода (н.у.) получен при взаимодействии водяного пара с железными стружками, если масса железа увеличилась на 8,0 кг?

22. Взаимодействие водяного пара с раскаленным углем – перспективный метод получения водорода: $C + H_2O = CO + H_2$. Вычислите, при какой температуре в этом процессе возможно протекание прямой реакции.

23. Водород в больших количествах используется в производстве аммиака и метанола. Напишите уравнения реакций и вычислите объем водорода (н.у.), теоретически необходимый для получения одной тонны аммиака и одной тонны метанола.

24. Чему равна теплотворная способность водорода как топлива? Почему дальнейший технический прогресс связывается с переходом на водородную энергетику?

25. Какая температура возникает при горении водорода в кислороде и где используется эта высокая температура?

26. Что представляют собой и в каких целях используются водородный электрод и водородно-кислородный топливный элемент?

27. Какое отношение к водороду имеет водородный показатель (pH)? Что характеризует этот показатель и как он определяется? Вычислите pH децимолярных растворов соляной и уксусной кислот, гидроксидов калия и аммония.

28. В современных отраслях техники применяются изотопы водорода дейтерий и тритий. Чем они отличаются от обычного водорода и каково их применение?

30[. Какие ядерные реакции с участием изотопов водорода являются источником солнечной энергии и света звезд?

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Theodore L. Brown et all. CHEMISTRY the central science. United States of America, (Urbana – Chanmpain), 2014.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2004.
3. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. – М.: Химия, 1991.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии – Л.: Химия, 2000. – 280 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 2003.
6. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии. / Под ред. Б.Д.Степина. – М.: Владос, 2003.
7. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов. – М.: Академия, 2004.
8. Габриелян О.С., Остроумов И.Г. Химия: -М.: Дрофа, 2005. -703с.
9. Мухитдинов Х.Х. Химия: Конспект лекции. -Ташкент, ТашГТУ, 2004. - 211с.
10. Валеева Н.Г. Химия. Учебник. - Т.: 2020. С.383.

Дополнительная литература

11. Общая химия. Учебник / Под ред. Дунаева С.Ф. - М.: Academia, 2017. - 160 с.
12. Грибанова О.В. Общая и неорганическая химия: опорные конспекты: опорные конспекты, контрольные и тестовые задания / О.В.Грибанова. - Рн/Д: Феникс, 2019. - 272 с.
13. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И.Дракин. - М.: Ленанд, 2018. - 600 с.

Интернет сайты

14. <http://www.muctr.ru/newht>
15. <http://www.chem.msu.su/ru>
16. <http://chem.kstu.ru/butlerov>

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Введение | 3 |
| 1 Практическое занятие №1. Классы неорганических соединений.. | 4 |
| 2 Практическое занятие №2. Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. Строение атома | 12 |
| 3 Практическое занятие №3. Строение молекул. Химическая связь. | 17 |
| 4 Практическое занятие №4. Энергетика химических процессов. Энергия Гиббса. | 23 |
| 5 Практическое занятие №5. Скорость химических реакций..... | 30 |
| 6 Практическое занятие №6. Растворы. Концентрация растворов..... | 36 |
| 7 Практическое занятие №7. Свойства растворов электролитов. Гидролиз солей. | 41 |
| 8 Практическое занятие №8. Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз | 48 |
| 9 Практическое занятие №9.Элементы I А группы периодической системы Элементы II А группы периодической системы | 55 |
| 10 Практическое занятие №10. Элементы III А группы периодической системы..... | 70 |
| 11 Практическое занятие №11. Элементы IV А группы периодической системы..... | 79 |
| 12 Практическое занятие №12. Элементы V А группы периодической системы..... | 87 |
| 13 Практическое занятие №13. Элементы VI А группы периодической системы..... | 97 |
| 14 Практическое занятие №14. Элементы VII А группы периодической системы..... | 111 |
| 15 Практическое занятие №15. Элементы VIII А группы периодической системы Водород и его свойства | 121 |
| Литература | 134 |