

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Ж.П. АНИСИМОВА, Л.Т. МАРТЫНЕНКО

ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ

Рекомендовано Ученым советом Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования вечерней и заочной форм обучения нехимических специальностей

Оренбург 2006

УДК 546 я 7
ББК 24.1(07)
А 67

Рецензенты

доктор медицинских наук, профессор С.И. Красиков,
кандидат химических наук, доцент Е.В. Сальникова

Анисимова Ж.П.

А 67 **Химия р-элементов: учебное пособие/ Ж.П. Анисимова,
Л.Т. Мартыненко – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2006. – 108 с.**

ISBN

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО «Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников», (введены в действие с 01.09.94 Министерством образования РФ). Предназначено для самостоятельной работы студентов нехимических специальностей.

А 1701000000

ББК 24.1(07)

ISBN

© Анисимова Ж.П.,
Мартыненко Л.Т., 2006
© ГОУ ОГУ, 2006

Содержание

Введение.....	4
1 Водород, кислород и их свойства.....	5
1.1 Водород.....	5
1.1.1 Электронная структура, возможные степени окисления, окислительные и восстановительные свойства.....	5
1.1.2 Физические свойства водорода.....	6
1.1.3 Химические свойства водорода.....	6
1.1.4 Получение водорода.....	8
1.1.5 Применение водорода.....	9
1.2 Кислород.....	9
1.2.1 Строение атома и молекулы кислорода, степени окисления.....	9
1.2.2 Физические свойства кислорода.....	10
1.2.3 Кислород в природе. Получение кислорода.....	11
1.2.4 Химические свойства кислорода.....	11
1.3 Задачи и упражнения.....	13
1.4 Задания для самостоятельной работы.....	17
2 р-Элементы VIII группы периодической системы.....	19
2.1 Нахождение в природе. Электронное строение атомов, молекул....	19
2.2 Получение инертных газов.....	20
2.3 Физические свойства инертных газов.....	20
2.4 Химические свойства р-элементов VIII группы.....	21
3 р-Элементы VII группы периодической системы.....	23
3.1 Вопросы и ответы.....	23
3.2 Задачи и упражнения.....	31
3.3 Задания для самостоятельной работы.....	38
4 р-Элементы VI группы периодической системы.....	41
4.1 Вопросы и ответы.....	41
4.2 Задачи и упражнения.....	49
4.3 Задания для самостоятельной работы.....	55
5 р-Элементы V группы периодической системы.....	58
5.1 Вопросы и ответы.....	58
5.2 Задачи и упражнения.....	67
5.3 Задания для самостоятельной работы.....	72
6 р-Элементы IV группы периодической системы.....	75
6.1 Вопросы и ответы.....	75
6.2 Задачи и упражнения.....	84
6.3 Задания для самостоятельной работы.....	90
7 р-Элементы III группы периодической системы.....	93
7.1 Вопросы и ответы.....	93
7.2 Задачи и упражнения.....	100
7.3 Задания для самостоятельной работы.....	104
Список использованных источников.....	10

Введение

Неорганическая химия является одной из основных дисциплин и служит фундаментом для получения общеинженерных и специальных знаний.

С изучения неорганической химии начинается общая химическая подготовка инженера-технолога.

Пособие составлено в форме «вопрос – ответ», содержит примеры решения задач и задания для самостоятельной работы. Сохраняется традиционная последовательность изложения химии элементов. Однако, включение в пособие химии s-элемента водорода, а затем p-элемента кислорода вызвано необходимостью использовать их свойства при описании свойств гидридов и оксидов p-элементов остальных групп периодической системы Д.И. Менделеева.

Описание каждой группы содержит десять теоретических вопросов с ответами, десять – пятнадцать упражнений и задач с объяснением и решением и пятнадцать – двадцать заданий для самостоятельной работы.

Пособие может быть использовано студентами технологических специальностей как дневной, так вечерней и заочной форм обучения.


1 Водород, кислород и их свойства

1.1 Водород

1.1.1 Электронная структура, возможные степени окисления, восстановительные и окислительные свойства

Водород расположен в I и VII группах. Исходя из электронной структуры, водород – неметаллический элемент.

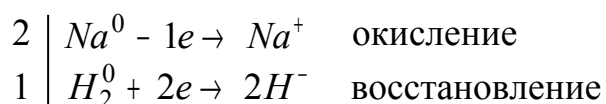
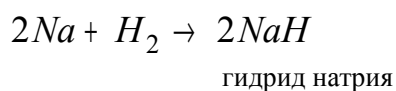
Электронная формула $1s^1$.

Графическая формула .

До устойчивого состояния атому не достает одного электрона, как и атомам галогенов, поэтому, проявляя способность присоединять один электрон от атомов металлов, водород похож на галогены и может быть помещен в VII группу.

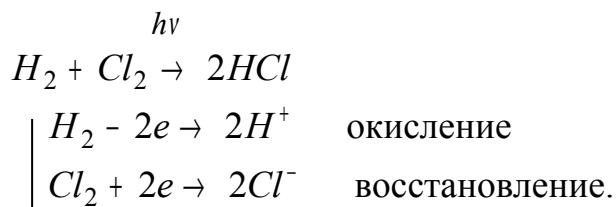
Степени окисления водорода: минус 1, 0, плюс 1.

При взаимодействии с металлами степень окисления водорода минус 1

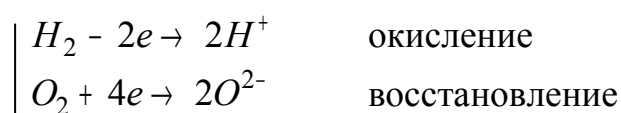
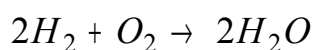


Восстановителем в этой реакции является натрий, окислителем – водород.

1 При взаимодействии с неметаллами степень окисления водорода плюс



В этой реакции водород является восстановителем, хлор – окислителем. Подобная реакция протекает с кислородом



Способность атома водорода отдавать один s-электрон и проявлять в соединениях с неметаллами степень окисления плюс 1 сближает его с металлами I группы главной подгруппы, что и объясняет его место в I группе периодической системы.

1.1.2 Физические свойства водорода

Атомарный водород образует ковалентную неполярную молекулу с выделением энергии ($H + H = H_2 + 436$ кДж/моль). Это достаточно большая энергия, которую нужно сообщить молекуле водорода для термической диссоциации, она может быть заметной примерно при 5000 К и выше, (таблица 1).

Таблица 1 - Степень диссоциации (α) молекул водорода при различных температурах и давлении 1 атм.

α	$2,56 \cdot 10^{-34}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,9469	0,9996	Полная диссоциация
T, К	300	2000	5000	10000	25000

Молекулярный водород характеризуется следующими константами:

- $T_{пл}$ минус 257,3 °С (15,9 К);
- $T_{кип}$ минус 252,8 °С (20,4 К);
- плотность газа 0,08987 (н.у.);
- растворимость в 1л воды при 20 °С составляет
 - 21,5 см³ (1 атм)
 - 1785 см³ (100 атм)
 - 8328 см³ (500 атм).

Водород хорошо растворим во многих металлах (Ni, Pt, Pd и др.). Наибольшая растворимость наблюдается в палладии: 850 объемов H₂ в 1 объем Pd. Диффузия водорода через металлы сопровождается газовой коррозией металлов, что обусловлено разрушением углеродистого сплава металла (например, стали) вследствие декарбонизации.

1.1.3 Химические свойства водорода

При обычных условиях молекулярный водород сравнительно мало активен, непосредственно соединяется лишь с наиболее активными из неметаллов. Однако при нагревании он реагирует со многими элементами.

Реакция водорода с кислородом

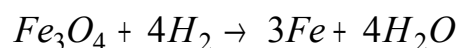
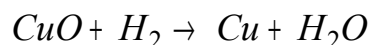


Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода при соприкосновении с пламенем или при пропускании электрической искры дает сильный взрыв.

При обычных температурах реакция протекает медленно, со взрывом.

Реакции восстановления водородом

Используются такие реакции для получения чистых металлов:



Реакции водорода с неметаллами

Водород с хлором и бромом реагирует с выделением теплоты, с фтором со взрывом даже при минус 252 °С и в темноте, а с йодом только при нагревании.

Реакция с азотом с образованием аммиака NH_3 протекает лишь на катализаторе и при повышенных температуре и давлении.

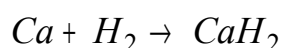
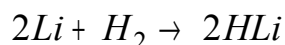
С серой реакция эндотермична, энергично протекает при нагревании до 600 °С, с селеном и теллуром – труднее.

С углеродом водород может реагировать без катализатора только при высоких температурах:



Реакции водорода с металлами

Водород непосредственно реагирует со щелочными и щелочно-земельными металлами, со многими редкоземельными, образуя ионные гидриды, то есть типичные соли. Их кристаллы состоят из положительно заряженного иона металла, например Na^+ , и отрицательно заряженного иона водорода H^- :



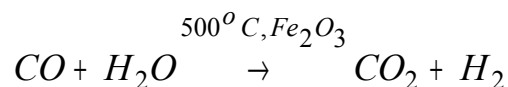
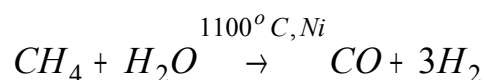
Переходные металлы, например *Ti, Zr, Hf, V, W* и некоторые другие образуют гидриды внедрения, имеющие нестехиометрический состав ($TiH_{1,4}$; $ZrH_{1,6}$; $Pd_{0,6}$).

1.1.4 Получение водорода

Основные виды сырья для промышленного получения водорода:

- природные и попутные газы;
- коксовый газ;
- газы нефтепереработки;
- продукты газификации твердых и жидких топлив;
- вода (электролиз).

Важнейшим способом производства водорода из природного газа можно считать взаимодействие углеводородов (главным образом CH_4) с водяным паром (конверсия):

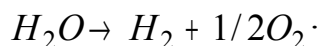


Наиболее выгодным является получение водорода (в смеси с азотом) методом глубокого охлаждения коксового газа, используется всеми аммиачными заводами, имеющими коксовый газ.

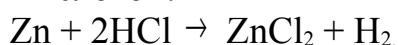
Использование электролиза воды для промышленного получения водорода возможно лишь в местах с дешевой электроэнергией.

В качестве электролита используют растворы гидроксидов натрия или калия с концентрацией соответственно 25 % и 34 %.

Достаточно распространенный лабораторный способ получения водорода - электролиз воды, осуществляемый в стеклянном лабораторном электролизере с использованием в качестве электролита раствора серной кислоты:



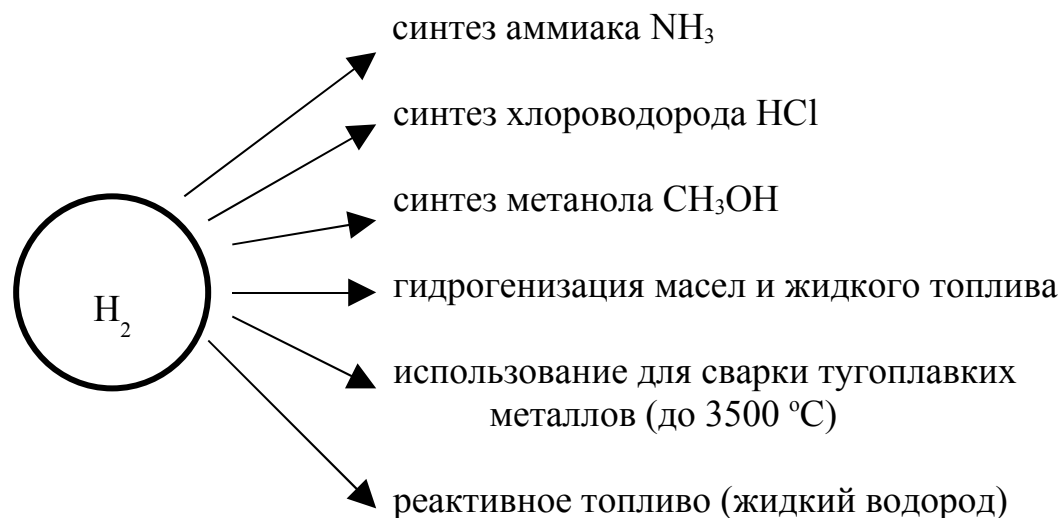
Получают водород также реакцией между металлическим цинком и соляной кислотой:



Используют в лабораторной практике водород, получаемый на заводах и доставляемый в баллонах.

1.1.5 Применение водорода

Применение водорода можно представить схемой



1.2 Кислород

1.2.1 Строение атома и молекулы кислорода, степени окисления

Кислород (Oxygenium) – рождающий кислоту, - химический элемент VI группы периодической системы.

Природный кислород состоит из смеси 3 стабильных изотопов O^{16} (99,759 %), O^{17} (0,037 %) и O^{18} (0,204 %). Искусственно получены три радиоактивных изотопа O^{14} , O^{15} , O^{19} с периодами полураспада ($T_{1/2}$) соответственно 76,5; 2,1; 29,5 секунд.

Элемент главной подгруппы, p-семейства. Электронная формула атома кислорода ${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$.

внешний валентный уровень

Графическая формула валентного уровня:



Два неспаренных электрона и наполовину заполненные две p- орбитали объясняют как положительную, так и отрицательную степень окисления.

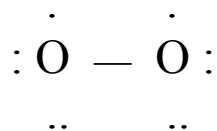
Возбуждение более высокого валентного состояния для кислорода сопряжено с переходом электронов на более высокие орбитали ($n = 3$), что требует большой затраты энергии, которая не может быть компенсирована при образовании дополнительных связей. Этим объясняется отсутствие более высокой валентности кислорода.

Используя ММО, формулу молекулы O_2 представляют:

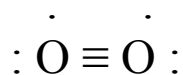
$$(\sigma_s^{c\sigma})^2 (\sigma_s^{pazp})^2 (\sigma_z^{c\sigma})^2 (\pi_{x,y}^{c\sigma})^4 (\pi_x^{paz})^1 (\sigma_z^{pazp})$$

Как видно в молекуле кислорода на 8 связывающих электронов приходится 4 разрыхляющих, значит, порядок связи равен двум.

Молекула кислорода O_2 обладает необычным строением. Представление о структуре $O = O$ с двойной связью опровергается спектроскопическими и магнитными измерениями, показывающими наличие двух непарных электронов. Молекулу кислорода можно представить как своеобразный бирадикал, строение которого изображается схемой с одной одинарной связью и двумя ненасыщенными валентностями:



Учитывая парамагнетизм и порядок связи, строение молекулы O_2 можно представить такой формулой:



1.2.2 Физические свойства кислорода

Длина связи в молекуле кислорода равна 0,1207 нм, что меньше длины одинарной связи (0,148 нм). Поэтому молекула O_2 устойчива. Энергия диссоциации ее 494 кДж/моль, для одинарной связи $O - O$ энергия диссоциации 210 кДж/моль.

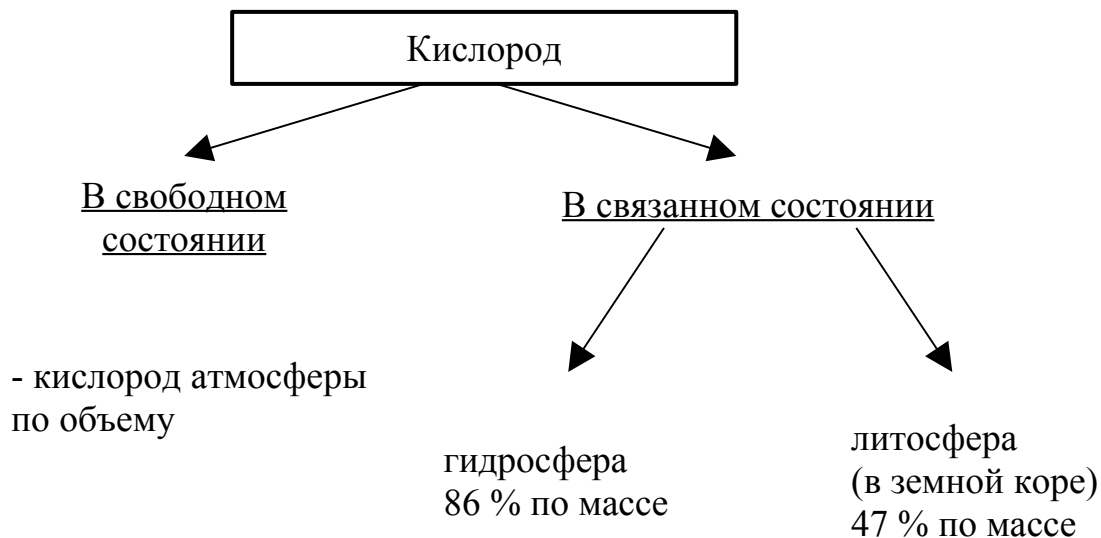
Поляризация молекул O_2 незначительна, поэтому межмолекулярные связи очень слабые, температуры плавления (-218,9 °С) и кипения (-183 °С) очень низкие. Жидкий и твердый кислород притягивается магнитом. Частичная ассоциация молекул O_2 с образованием O_4 приводит к появлению диамагнитных свойств.

Молекула кислорода при обычных температурах и давлении двухатомна; при высоких давлениях спектроскопические измерения обнаруживают небольшие количества молекул O_4 , в тихом разряде образуются молекулы озона O_3 .

Диссоциация молекулы O_2 на атомы заметна лишь при 2000 °С, а при 5000 °С молекулы кислорода почти полностью диссоциированы на атомы.

1.2.3 Кислород в природе. Получение кислорода

Кислород – самый распространенный элемент в природе.

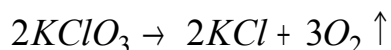
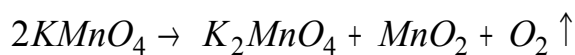


Кислород в живой природе – основа жизнедеятельности растений и животных. Входящий в состав белков, углеводов, жиров, минеральных солей, участвует в биохимических процессах. Кислород необходим для дыхания растений и животных. Убыль кислорода в атмосфере в результате процессов окисления, горения, гниения и дыхания возмещается выделением кислорода растениями при фотосинтезе. Кроме того, по-видимому, имеет место фотохимические разложения водяного пара в верхних слоях атмосферы.

В свободном состоянии при обычных условиях кислород – двухатомный газ (O_2) без цвета и запаха, малорастворим в воде. При $20\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении в 1 см^3 воды растворяется $0,031\text{ см}^3$ кислорода.

Получают кислород в промышленности глубоким охлаждением, сжижением и ректификацией воздуха. При разделении воздуха одновременно с кислородом и азотом, в качестве побочных продуктов получают аргон, криптон, ксенон, неон и вместе с неоном гелий.

В лаборатории кислород получают электролизом водного раствора NaOH с никелевыми электродами. Особо чистый кислород получают разложением перманганата калия или бертолетовой соли при нагревании:



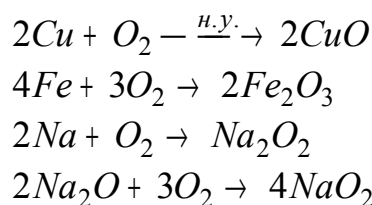
1.2.4 Химические свойства кислорода

Имея на внешнем электронном уровне 6 электронов, атом кислорода в химических реакциях принимает два электрона, проявляя степень окисления минус 2 и окислительные свойства. С фтором кислород реагирует с отдачей двух электронов, поскольку электроотрицательность фтора больше, чем кислорода. При этом кислород проявляет положительную степень окисления плюс 2.

Реакции со многими элементами протекают непосредственно, исключение составляют галогены, золото и платина.

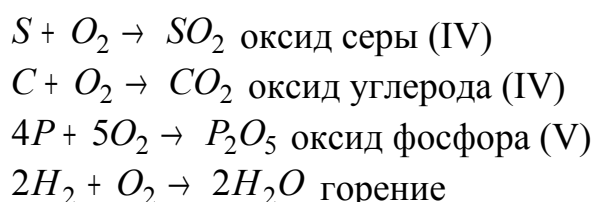
Взаимодействие с металлами

Многие металлы легко реагируют с кислородом, образуя оксиды. Щелочные металлы в сухом воздухе при нагревании дают перекиси и надперекиси



Взаимодействие с неметаллами

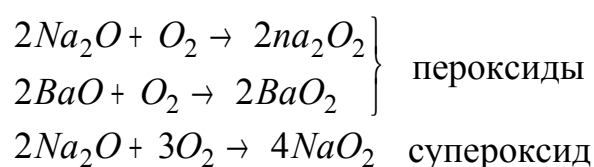
Легко сгорают в кислороде сера, фосфор, углерод и водород:



Взаимодействие кислорода с галогенами

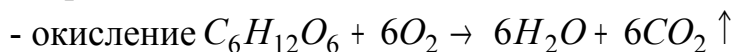
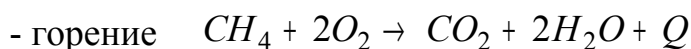
Соединения кислорода с галогенами (F₂O, Cl₂O, ClO₂, ClO₃, Cl₂O₆, Cl₂O₇, Cl₂O₈, Br₃O₈, I₂O₅, I₂O₈ и др.) получены косвенным путем – взаимодействием различных галогенных и кислородных соединений, лишь F₂O₂ получен непосредственно из газообразных O₂ и F₂ действием тихого разряда при температуре ниже минус 95 °С.

Оксиды некоторых металлов, присоединяя кислород, образуют пероксидные соединения, содержащие два или более связанных между собой атома кислорода. Валентность металла при этом не изменяется:



Кроме оксидов и супероксидов кислород образует озониды NaO_3 , KO_3 , PbO_3 , CsO_3 .

Взаимодействие с органическими веществами



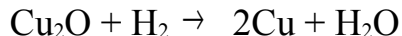
В прямом направлении этот процесс протекает при «дыхании» растений ночью, а в обратном – днем при действии световой энергии ($h\nu$) – процесс фотосинтеза.

1.3 Задачи и упражнения

1.3.1 Найдите объем водорода (н.у.), необходимый для восстановления 10 кг оксида меди (I).

Решение:

1) Уравнение реакции восстановления Cu_2O водородом:



$$M(\text{Cu}_2\text{O}) = 143,08 \text{ г/моль}$$

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль.}$$

2) По уравнению реакции на восстановление 1 моль Cu_2O требуется 1 моль H_2 , то есть 22,4 л.

Найдем количество вещества Cu_2O в 10 кг его.

$$\nu(\text{Cu}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Cu}_2\text{O})}{M(\text{Cu}_2\text{O})} = \frac{10000 \text{ г}}{143,08 \text{ г/моль}} = 69,89 \text{ моль}$$

3) Так как взаимодействие Cu_2O с H_2 протекает при соотношении 1 моль к 1 молю, то выразив объем водорода в литрах получим:

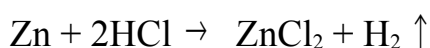
$$V(\text{H}_2) = \nu \cdot V_m = 69,89 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 1566 \text{ л} = 1,566 \text{ м}^3$$

Ответ: $V(\text{H}_2) = 1,566 \text{ м}^3$.

1.3.2 Сколько мл раствора HCl с $C(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л}$ потребуется для растворения 10 г цинка? Вычислите объем образовавшегося газа.

Решение:

Уравнение реакции



$$M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ г/моль}$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{\lambda(\text{HCl})}{V(p - pa)} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot V}, \text{ моль/л}$$

2) В соответствии со стехиометрией процесса на 1 моль цинка (65,38 г) требуется 2 моль HCl. Вычислим количество вещества цинка в 10 г его:

$$v(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{10 \text{ г}}{65,38 \text{ г/моль}} = 0,1530 \text{ моль}$$

Значит, на реакцию с цинком потребуется 0,3060 моль HCl.

3) Учитывая концентрацию раствора хлороводородной кислоты, найдем, в каком ее объеме содержится 0,3060 моль.

$$V(p - pa\text{HCl}) = \frac{0,3060 \cdot 1000}{4} = 76,5 \text{ мл}$$

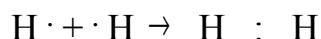
4) Найдем объем образовавшегося водорода, если известно, что из 2 моль HCl образуется 22,4 л водорода, значит, из 0,3059 моль HCl получится:

$$V(\text{H}_2) = \frac{0,3060 \cdot 22,4}{2} = 3,43 \text{ л.}$$

Ответ: $V(p\text{-ра HCl}) = 76,50 \text{ мл}$; $V(\text{H}_2) = 3,43 \text{ л.}$

1.3.3 Какой тип химической связи в молекулах H_2 , HCl, NaH, NH_3 ?

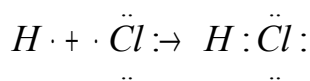
В молекуле H_2 связь ковалентная неполярная. Такая связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью, то есть между атомами одного и того же элемента



Общая электронная пара расположена между ядрами двух атомов. При образовании такой связи расстояние между ядрами (d , нм) становится меньшим (0,074) чем удвоенный радиус атома водорода ($2 \cdot 0,053$). Таким образом, концентрация электронной плотности между ядрами сокращает межъядерное расстояние и упрочняет молекулу.

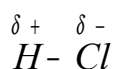
С точки зрения Метода молекулярных орбиталей (ММО) ковалентная связь в молекуле H_2 образуется путем перекрывания атомных орбиталей (АО) с образованием σ -молекулярной орбитали.

В молекуле HCl связь ковалентная полярная, образована атомами различных неметаллов, незначительно отличающихся по электроотрицательности (ЭО).



$$\text{ЭО}(H) = 2,1; \quad \text{ЭО}(Cl) = 2,8$$

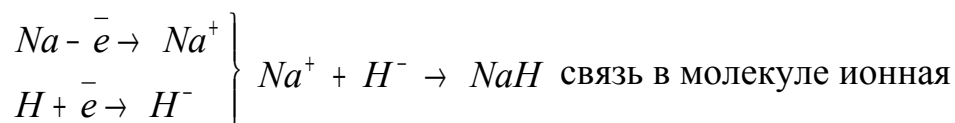
Общая электронная пара частично смещена к более электроотрицательному атому хлора, вследствие чего атом водорода приобретает частичный положительный заряд (δ^+), а атом хлора – отрицательный (δ^-), молекула полярна.



Гидрид натрия NaH относится к солеобразным соединениям с ионным типом связи.

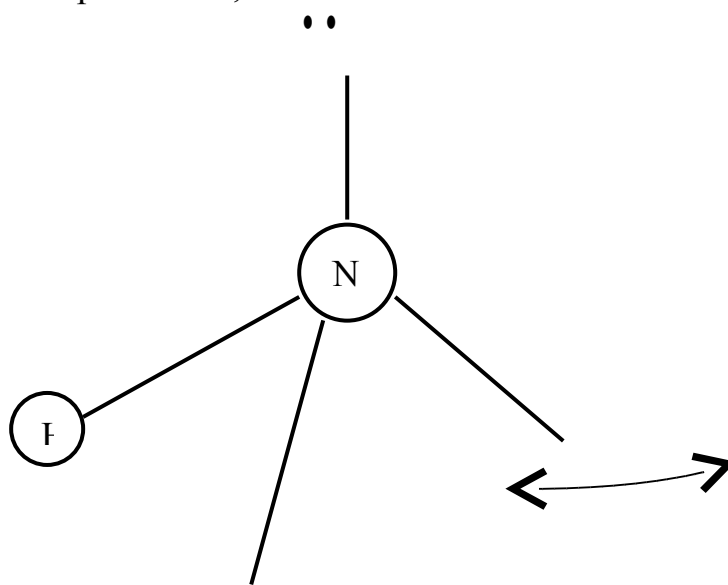
$$\text{ЭО}(Na) = 1,0; \quad \text{ЭО}(H) = 2,1$$

Химическая связь осуществляется между ионами, образовавшимися за счет окислительного и восстановительного процессов:



Молекула аммиака NH_3 образована по типу ковалентной полярной связи ЭО (N) = 3,0; ЭО (H) = 2,1. Разница значений ЭО азота и водорода говорит о том, что N приобретает частичный, отрицательный заряд (δ^-), а атом водорода – положительный заряд (δ^+). Молекула полярна. Атом азота, имея $2s^2 2p^3$ электроны, образует связь в состоянии sp^3 -гибридизации, при этом одна пара электронов не участвует в образовании связи с атомами водорода, и является несвязывающей.

Молекула аммиака имеет геометрическую форму тригональной пирамиды, угол связи равен $107,3^\circ$



107,3°

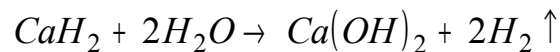
F

F

1.3.4 При взаимодействии с водой 4,2 г гидрида кальция выделилось 4 л водорода (н.у.). Определите массовую долю примесей в гидриде.

Решение

1) Уравнение реакции взаимодействия гидрида кальция с водой



$$M(\text{CaH}_2) = 42,10 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2) = 2,02 \text{ г/моль}$$

2) В соответствии со стехиометрией данного процесса в реакцию вступает

1 моль, т.е. 42,10 г гидрида кальция и образуется 2 моль водорода. Составим пропорцию и решим ее:

$$\begin{array}{l|l} 42,10 \text{ г CaH}_2 - 2 \cdot 22,4 \text{ л H}_2 & \Rightarrow m_x = \frac{42,10 \cdot 4}{2 \cdot 22,4} = 3,76 \text{ г CaH}_2 \\ m_x & - 4 \text{ л} \end{array}$$

Т.о. масса чистого гидрида кальция, вступившего в реакцию с водой, оказалась 3,76 г.

3) Примеси в 4,2 г гидрида составили

$$4,2 \text{ г} - 3,76 \text{ г} = 0,44 \text{ г}$$

4) Массовая доля примесей в гидриде равна

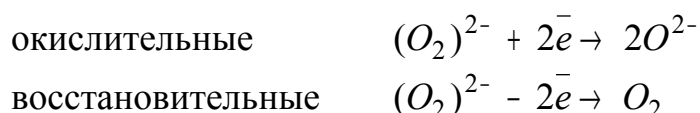
$$\omega(\text{примесей}) = \frac{0,44}{4,2} \cdot 100 = 10,48\%$$

Ответ: $\omega(\text{примесей}) = 10,48\%$.

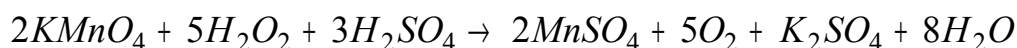
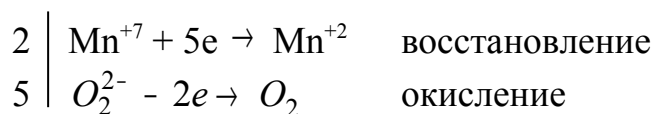
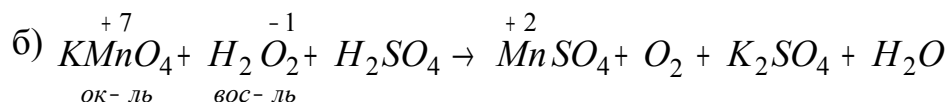
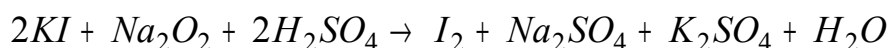
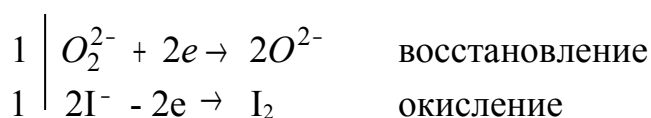
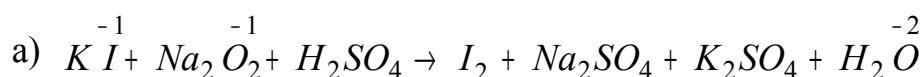
1.3.5 Приведите уравнения полуреакций восстановления и окисления иона O_2^{2-} и уравнения ОВР, где проявляются окислительные и восстановительные свойства пероксидов водорода или натрия.

Ответ

Ион O_2^{2-} проявляет окислительные и восстановительные свойства:



Примеры реакций, в которых пероксид водорода проявляет указанные выше свойства:



1.4 Задания для самостоятельной работы

1.4.1 Используя таблицы термодинамических констант, найдите значения ΔH_{298}^o оксидов: Al_2O_3 ; As_2O_3 ; As_2S_5 ; N_2O ; NO ; NO_2 ; N_2O_4 .

1.4.2 Объясните структуру молекулы пероксида водорода.

1.4.3 Определите степень окисления водорода в ионах HF_2^- , BH_4^- , NH_4^+ .

1.4.4 Объясните кислотные свойства пероксида, написав уравнение его диссоциации в воде.

1.4.5 Приведите значение $K_{\text{дисс.}}$ пероксида водорода.

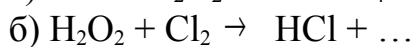
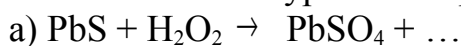
1.4.6 Напишите уравнение реакции обмена пероксида водорода с гидроксидом бария, назовите получившиеся продукты реакции.

1.4.7 Объясните электрохимический метод получения пероксида водорода из серной кислоты.

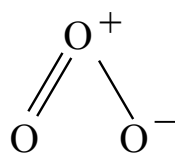
1.4.8 Объясните структуру отрицательных ионов кислорода: O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- .

1.4.9 Назовите примеры использования пероксида водорода.

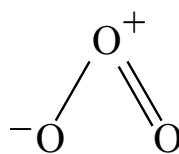
1.4.10 Закончите уравнения реакций



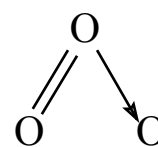
1.4.11 Чем обусловлена аллотропия кислорода? Проанализируйте возможность использования следующих формул для описания структуры озона:



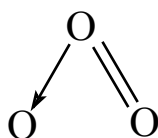
а



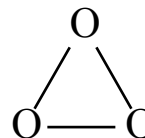
б



в



г



д

1.4.12 Элементы каких групп и подгрупп образуют наиболее стабильные пероксиды?

1.4.13 При электролизе растворов каких из перечисленных солей может выделяться водород: $FeSO_4$; $CaCl_2$; $Pb(CH_3COO)_2$; $CuSO_4$; $AgNO_3$?

1.4.14 Могут ли молекулы, атомы или ионы водорода выступать в роли донора или акцептора; входить в координационную сферу как лиганды или комплексообразователь?

1.4.15 Какова закономерность изменения энергий (E) химической связи ЭH в рядах гидридов:

- а) по периоду от LiH до FH
- б) по группе от LiH до CsH ?

2 р-Элементы VIII группы периодической системы

2.1 Нахождение в природе. Электронное строение атомов, молекул

Главную подгруппу восьмой группы образуют инертные газы (благородные газы), среди которых один s -элемент – гелий (He). Остальные пять p -элементы – неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe) и радон (Rn).

Для атомов инертных газов характерны устойчивые внешние электронные оболочки (у He 2 электрона, у атомов остальных элементов во внешнем слое восемь), что и обуславливает их химическую инертность.

В природе инертные газы образуются в результате различных ядерных процессов, поэтому их изотопный состав зависит от происхождения. Инертные газы присутствуют в воздухе в следующих количествах (объемные проценты): 0,9325 % Ar ; 0,00161 % Ne ; 0,00046 % He ; 0,000108 % Kr ; 0,000008 % Xe .

Общее содержание газов в атмосфере около 1 %, причем, гелий, неон, криптон и ксенон составляют 0,23 % от количества аргона, находящегося в воздухе.

Гелий встречается во всех минералах, содержащих радиоактивные элементы уран и торий, в которых он образуется в результате радиоактивных превращений.

Но самым богатым источником гелия являются природные газы, содержащие в основном метан CH_4 и азот N_2 .

Выделение гелия из природных газов основано на том, что гелий не адсорбируется активированным углем, как и водород. Их разделение происходит за счет окисления водорода кислородом с образованием воды.

Радон является радиоактивным элементом и образуется в результате радиоактивного превращения радия.

Инертные газы существуют в виде одноатомных молекул. Двухатомные молекулы для них не известны, что объясняется невозможностью образовывать устойчивые связи, если число связывающих электронов и число разрыхляющих электронов равны. Но в возбужденном состоянии молекул типа Э_2 часть электронов с разрыхляющих орбиталей переходит на энергетически более высокие связывающие орбитали. Это состояние можно описать

формулами He_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ , Kr_2^+ , Xe_2^+ , причем устойчивость таких молекулярных ионов уменьшается с ростом заряда ядра.

2.2 Получение инертных газов

Получают инертные (благородные) газы из воздуха, сжатого примерно до 250 атм. Часть воздуха не переходит в жидкое состояние, в ней и содержатся гелий и неон, у которых температуры кипения ниже температур кипения остальных инертных газов. В жидком воздухе содержатся аргон и более тяжелые инертные газы. Очищенный от углекислоты и влаги воздух сжижают и начинают испарять. Сначала «летят» более легкие газы. После испарения основной массы воздуха разделяют оставшиеся тяжелые инертные газы – криптон и ксенон. Для этого используют активированный уголь, на котором происходит адсорбция газа более тяжелого – ксенона, затем криптона или аргона. Адсорбцию осуществляют при низкой температуре (охлаждение жидким воздухом). Десорбцию газов с угля производят при комнатной температуре или медленном нагревании.

2.3 Физические свойства инертных газов

Инертные газы не имеют ни цвета, ни запаха, ни вкуса.

Инертные газы имеют характеристические спектры, наблюдаемые в газоразрядных трубках. Например, неон дает красно-оранжевое свечение, гелий – желтое, криптон – зеленовато-голубое.

В таблице 2 приведены некоторые физические свойства инертных газов, а именно:

- температуры плавления ($T_{пл}$);
- температуры кипения ($T_{кип}$);
- плотность (ρ);
- изменение энтальпии в процессе испарения ($\Delta H_{исп}^0$).

Таблица 2 - Физические свойства инертных газов

Свойства	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>Rn</i>
$T_{пл}$, °C	-272,1	-248,6	-189,4	-156,6	-111,5	-71
$T_{кип}$, °C	-269,0	-246,0	-185,8	-152,9	-107,1	-65
ρ , г/л (0 °C, 1атм)	0,1785	0,8990	1,7868	3,736	5,891	9,96
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль	0,092	1,842	6,28	9,67	13,69	18,00

Температуры плавления и кипения повышаются с ростом заряда ядра. Низкие значения теплот испарения говорят о том, что сила притяжения между атомами газов очень мала.

Инертные газы хорошо растворимы в воде, например 1 л воды (20 °С) растворяет 33,6 см³ аргона. Сравним с растворимостью азота (18,72 см³) и кислорода (10,29 см³). Из водных растворов инертных газов с понижением температуры и повышением давления выкристаллизовываются гидраты – неустойчивые кристаллические соединения, например: $He \cdot 6H_2O$, $Ar \cdot 6H_2O$, называемые клатратами. В этих гидратах атомы инертного газа связаны в кристаллах с молекулами воды вандерваальсовыми силами.

2.4 Химические свойства р-элементов VIII группы

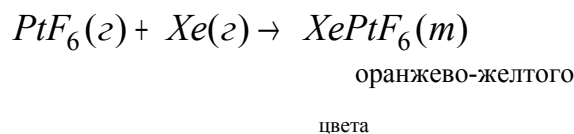
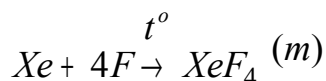
Для элементов р-семейства VIII группы характерна химическая пассивность.

Малая химическая активность благородных газов объясняется восьми-электронной конфигурацией внешнего электронного слоя. С увеличением числа электронных слоев растет радиус и поляризуемость атомов, что должно сопровождаться увеличением реакционной способности атомов инертных газов (таблица 3).

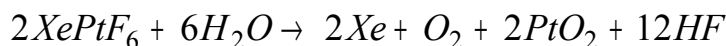
Таблица 3

Элемент	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>Rn</i>
Атомный номер	2	10	18	36	54	86
Электроны внешнего уровня	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	4s ² 4p ⁶	5s ² 5p ⁶	6s ² 6p ⁶
Ковалентный радиус атома, нм	0,040	0,070	0,094	0,109	0,130	0,140
Первый потенциал ионизации, эВ	24,59	21,57	15,76	14,00	12,13	10,75
Сродство к электрону, эВ	-0,22	-0,22	-0,37	-0,42	-0,45	-
Степени окисления элемента в соединениях	Химических соединений не образуют			+2,+4	+2,+4, +6,+8	+2,+4,+ 6

Еще в 30-е годы XX-го столетия Лайнус Полинг предсказал возможность существования фторидов ксенона и криптона. Однако, лишь в 1961 г было получено комплексное соединение гексафтороплатинат ксенона, а затем синтезированы фториды и оксиды криптона, ксенона, радона и другие их производные.



При нагревании в вакууме гексафтороплатинат ксенона возгоняется без разложения, а в воде гидролизуется, выделяя ксенон



Аналогично ведет себя и соединение $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$.

Синтезированы также двойные соли ксенона при взаимодействии фторидов ксенона с фторидами сурьмы, бора, мышьяка, тантала: $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$; $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_3$; $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$; $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$.

Тетрафторид ксенона – достаточно устойчивое соединение, молекула имеет форму квадрата с ионами фтора по углам и ксеноном в центре.

Инертные газы криптон, ксенон и радон объединяют в подгруппу криптона. Они характеризуются большими размерами атомов и меньшей энергией ионизации, чем гелий, неон и аргон, дают соединения обычного типа и проявляют положительные четные степени окисления (таблица 4).

Инертные газы образуют молекулярные соединения клатратного типа (соединения включения), например: $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Такие соединения образуются за счет физического включения атомов инертных элементов в пустоты решетки льда. Если молекулы малы по сравнению с пустотами, в структуре льда они удерживаются слабо. По этой причине гелий и неон не образуют клатратов.

В таблице 4 приведены соединения благородных газов.

Таблица 4

Тип соединения	Степени окисления атомов			
	+2	+4	+6	+8
Оксиды			$\text{XeO}_3, \text{KrO}_3$	XeO_4
Галогениды	$\text{XeF}_2, \text{KrF}_2, \text{RnF}_2$	$\text{XeF}_4, \text{KrF}_4, \text{RnF}_4$	$\text{XeF}_6, \text{KrF}_6, \text{RnF}_6$	
Оксофториды		XeOF_2	H_6XeO_6 XeO_2F_2 Xe- OF ₄	
Кислоты			HXeO_4	H_4XeO_6 HXeO_6^{3-} H_3XeO_6^-

Соли оксокислот	$Xe(ClO_4)_2$		$BaKrO_4$	Na_4XeO_6 Ba_2XeO_6
Другие комплексные соединения	$XePtF_6$ $XeRhF_6$ $XeSiF_6$	$[XeF_3] \cdot [MF_6]$ $XeRuF_6$	$RuXeF_7$	

3 р-Элементы VII группы периодической системы

3.1 Вопросы и ответы

Вопрос 3.1.1 Общая характеристика р-элементов VII группы периодической системы

Ответ. К главной подгруппе VII группы относятся элементы: фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. Эти элементы типичные неметаллы, хотя астат проявляет признаки металла и является радиоактивным элементом.

Галогены существуют в виде двухатомных молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Электронная структура внешнего слоя атомов аналогична, чем и объясняются закономерности в изменении свойств атомов (см. таблицу 5).

Таблица 5

Период	Элемент	Электр. формула	$r_{ат, нм}$	$E^\circ, В^*$	Электро-отрицательность (X, для Li равна 1)	Основные степени окисления
2	F	$2s^2 2p^5$	0,072	+2,87	4,0	-1
3	Cl	$3s^2 3p^5$	0,099	+1,36	3,0	-1,+1,+3,+5,+7
4	Br	$4s^2 4p^5$	0,114	+1,07	2,8	-1,+1,+3,+5
5	I	$5s^2 5p^5$	0,133	+0,54	2,5	-1,+1,+3,+5,+7

* E° приводится для перехода $\overset{\circ}{X} + e \rightarrow \overset{-}{X}$

р-Элементы VII группы имеют по одному неспаренному электрону. До устойчивого восьмиэлектронного состояния не хватает одного электрона. Атомы галогенов активно присоединяют один электрон и являются сильными окислителями, проявляя степень окисления минус 1.

Фтор среди галогенов самый сильный окислитель и среди всех элементов Периодической системы самый электроотрицательный. Как видно из таблицы 5 радиус атомов увеличивается, электроотрицательность (X) уменьшается, значит, неметаллические свойства ослабевают.

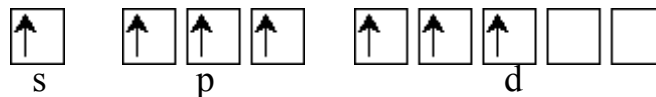
р-Элементы VII группы могут проявлять переменную валентность, за исключением фтора, что объясняется отсутствием свободных орбиталей и невозможностью его атома перейти в возбужденное состояние. В соединениях фтор всегда имеет степень окисления минус 1.

Атомы Cl, Br и I имеют на внешнем уровне свободные d-орбитали, и в возбужденном состоянии их положительная степень окисления может быть 1, 3, 5, 7.

невозбужденное состояние



возбужденное состояние



Вопрос 3.1.2 Каковы свойства галогеноводородов?

Ответ. В соединении с водородом степень окисления галогенов минус единица.

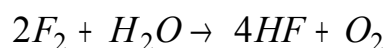
Галогеноводороды при обычных условиях газы, достаточно устойчивы, за исключением HI. Уменьшение прочности связи Э – H обусловлено увеличением радиуса атомов галогенов и связанным с ним увеличением длины связи Э – H от фтороводорода до иодоводорода, соответственно от 0,092 до 0,160 нм. Водные растворы галогеноводородов проявляют кислотные свойства, сила кислот увеличивается, о чем говорят константы диссоциации их:

	HF	HCl	HBr	HI
$K_{\text{дисс}}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{11}$

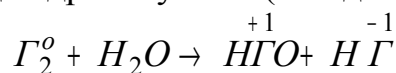
Вопрос 3.1.3 Объясните гидролиз галогенов.

Ответ. В зависимости от активности галогенов их отношение к воде различно.

Фтор с водой реагирует следующим образом:



Хлор, бром и йод гидролизуются (или диспропорционируют) по схеме:



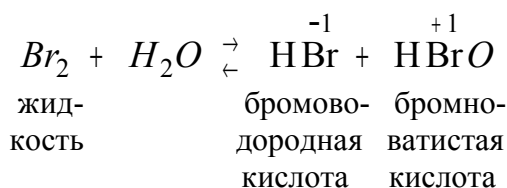
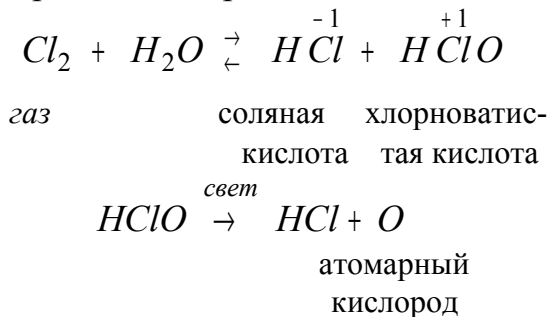
В таблице 6 приведены константы гидролиза для хлора, брома и йода.

Таблица 6

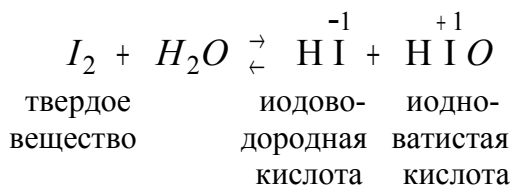
Вещества	$K_{\text{гидролиза}}$
----------	------------------------

Cl ₂	2,4 · 10 ⁻⁴
Br ₂	4 · 10 ⁻⁹
I ₂	5 · 10 ⁻¹³

Для каждого галогена реакция гидролиза имеет свои особенности.

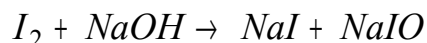


равновесие этой реакции смещено влево



равновесие этой реакции смещено влево

Эти процессы могут протекать в растворах щелочей, тогда продуктами гидролиза будут не кислоты, а их соли, например:



Подкисление приводит к смещению равновесия влево и к образованию I₂.

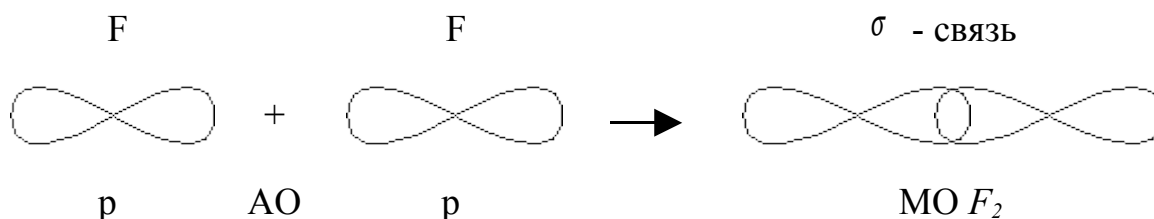
Вопрос 3.1.4 Опишите химическую связь в молекуле F₂ методом валентных связей (МВС).

Ответ. Электронная формула атома фтора 1s²2s²2p⁵. Внешний электронный уровень содержит семь электронов, одна p-орбиталь заполнена наполовину, то есть содержит неспаренный электрон. Такой электрон от каждого из двух атомов фтора участвует в образовании химической связи:

s p p s



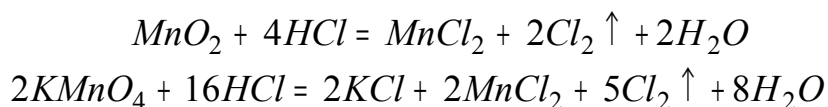
перекрывание p – орбиталей



При перекрывании p-орбиталей по линии, соединяющей центры 2-х ядер на равном от них расстоянии, образуется σ -связь. Эта связь ковалентная неполярная, так как образована двумя одинаковыми атомами.

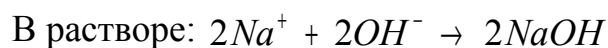
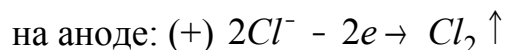
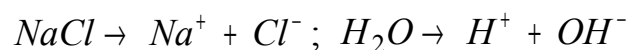
Вопрос 3.1.5 Как можно получить хлор в лаборатории и промышленности?

Ответ. В лаборатории хлор получают взаимодействием концентрированной соляной кислоты с сильными окислителями, например MnO_2 или $KMnO_4$

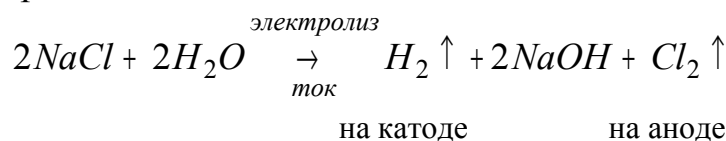


В промышленности хлор получают электролизом концентрированного водного раствора хлорида натрия. На катоде выделяется водород, а на угольном аноде хлор. В растворе накапливается гидроксид натрия.

Схемы процессов при электролизе:

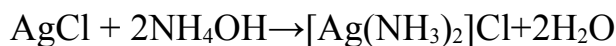
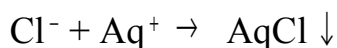
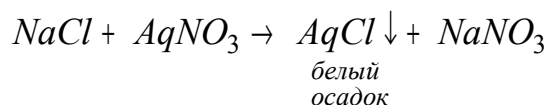


Суммарно:



Вопрос 3.1.6 Приведите качественную реакцию на ион Cl^- . Напишите выражение произведения растворимости для $AqCl$.

Ответ. Реактивом на ионы Cl^- является нитрат серебра $AgNO_3$. С ионами хлора ионы серебра образуют белый творожистый осадок, нерастворим в HNO_3 , но растворяется в аммиаке с образованием комплексного соединения



Труднорастворимые электролиты образуют насыщенные растворы. Равновесие между растворенной частью вещества и осадком характеризуется величиной произведения растворимости:

$$PP(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

где $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ – равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе.

Используют правило произведения растворимости, согласно которому осадок образуется, если в растворе произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита превысит величину произведения растворимости

$$PP(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Вопрос 3.1.7 Какие кислородосодержащие кислоты образуют галогены? Дайте характеристику кислот хлора.

Ответ. Галогены образуют ряд соединений с кислородом, но они неустойчивы, не могут получаться непосредственно взаимодействием галогенов с кислородом, а лишь косвенным путем. Подтверждением этого могут быть значения стандартной энергии Гиббса некоторых оксидов галогенов:

$\Delta G_{298}^0 (OF_2)$	42,5 кДж/моль
$\Delta G_{298}^0 (Cl_2O)$	93,0 кДж/моль
$\Delta G_{298}^0 (ClO_2)$	122,3 кДж/моль
$\Delta G_{298}^0 (Cl_2O_7)$	399,1 кДж/моль

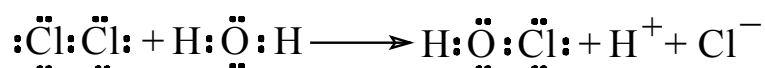
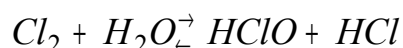
Более многочисленны и важны в применении кислородные кислоты хлора и их соли, (таблица 7).

Таблица 7 - Кислоты хлора и их соли

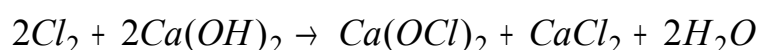
Степень окисления хлора	Формула кислоты, название	Константа диссоциации кислоты	Пример соли, название
+ 1	HClO хлорноватистая	$3 \cdot 10^{-8}$	KClO гипохлорит калия
+ 3	HClO ₂ хлористая	$1,1 \cdot 10^{-2}$	KClO ₂ хлорит калия
+ 5	HClO ₃ хлорноватая	10^3	KClO ₃ хлорат калия
+ 7	HClO ₄ хлорная	10^4	KClO ₄ перхлорат калия

Хлорноватистая кислота – непрочное соединение, существующее только в водных растворах. Образуется при растворении хлора в воде.

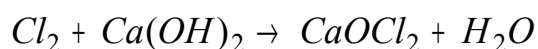
Этот процесс рассматривают как гидролиз хлора:



Как видно по константе диссоциации, хлорноватистая кислота довольно слабая, но обладает высокой окислительной активностью, обесцвечивает многие красители. Раствор хлора в воде, так называемая хлорная вода, используется для отбеливания хлопчатобумажных тканей и бумаги. С этой же целью используют гипохлориты и хлорную (или белильную) известь, получаемую хлорированием гашеной извести:

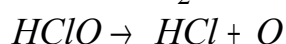
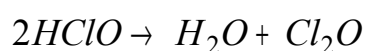
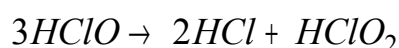


или

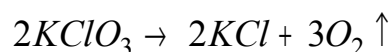


С ростом степени окисления сила кислот увеличивается, окислительная активность, наоборот, уменьшается. Наиболее сильной кислотой является хлорная, наиболее сильным окислителем – хлорноватистая кислота.

Соли хлорноватистой кислоты склонны к реакциям диспропорционирования и разложения, протекающим независимо друг от друга:



Хлорат калия, известный под названием бертолетова соль, при нагревании в присутствии катализатора MnO₂ разлагается с выделением кислорода:



В отсутствие катализатора нагревание приводит к разложению хлората на хлорид и перхлорат:



Бром и йод образуют аналогичные кислородные кислоты:

HBrO	HBrO ₂	HBrO ₃	HBrO ₄
бромно- вистая	бромно- вистая	бромно- вистая	бромная (неустойчивая)
HIО	HIО ₂	HIО ₃	HIО ₄
йодно- вистая	йодистая	йодно- вистая	йодная

Устойчивость кислот HBrO, HIО, HIО₃ их окислительные свойства выражены слабее, чем у аналогичных кислот хлора. Бромноватая кислота очень похожа по свойствам на хлорноватую, но немного слабее.

Вопрос 3.1.8 Чем объяснить, что фтор энергичнее остальных галогенов взаимодействует с водородом, что фтор практически не реагирует при обычной температуре с медью, никелем, магнием и щелочноземельными металлами, хотя менее активные металлы в этих условиях могут легко превращаться во фториды?

Ответ. Высокая реакционная способность фтора по отношению к водороду определяется очень малой величиной энергии диссоциации молекулы F₂ (154,92 кДж/моль) и большой величиной энергии связи HF (562,40 кДж/моль).

Характер взаимодействия между газообразным фтором и твердыми веществами (металлами) в значительной степени зависит от структуры твердого продукта. Если продукт реакции сплошным слоем образуется на поверхности металла, взаимодействующего с фтором, реакция прекращается. Эти же металлы в порошкообразном состоянии и при слабом нагревании могут взаимодействовать с фтором, а при сильном нагревании практически все металлы способны к горению в атмосфере фтора.

Вопрос 3.1.9 Какие межгалогенные соединения существуют?

Ответ. Соединения этого класса образует каждый из галогенов. Только фтор во всех соединениях одновалентен. Атом галогена может присоеди-

нять тем большее число атомов другого галогена, чем больше они отличаются по своим радиусам. Если сравнить соединения с фтором трех галогенов хлора, брома и йода, то хлор может присоединять не больше трех атомов фтора, бром – не больше пяти, а йод – не больше семи.

Соединения эти не проводят электрический ток, имеют низкие температуры плавления и кипения (таблица 8), что указывает на ковалентный характер связи между атомами.

Таблица 8

Формула соединения	Агрегатное состояние	Температура кипения, °С
ClF	г	-100,1
ClF_2	г	+12,1
BrF	ж	+20
BrF_3	ж	+127
BrF_5	ж	+40,5
IF_5	ж	+97
IF_7	ж	+5,5
ICl	тв	+100
ICl_3	тв	неустойчив
IBr	тв	+116

Окраска межгалогенных соединений по мере увеличения содержания галогена с более высокой атомной массой темнеет.

Наиболее окрашенными являются соединения йода.

Вопрос 3.1.10 В чем особенность элемента № 75 астата?

Ответ. Являясь электронным аналогом элементам главной подгруппы VII группы, астат не относится к галогенам.

Астат – радиоактивный элемент, наиболее долгоживущий изотоп с массовым числом 210, его период полураспада составляет около 10 часов. По свойствам близок к полонию и йоду.

Кислородные соединения астата существуют со степенью окисления плюс 1 и плюс 5. Соединения со степенью окисления минус 1 проявляют как у галогенов восстановительные свойства.

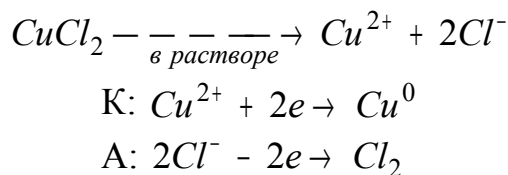
Астат менее летуч, чем йод, и из разбавленных азотнокислых растворов не отгоняется (в отличие от йода). Из окисленного (до +5) состояния астат можно восстановить раствором соли железа (+2) до элементарного состояния, а действием Zn в кислой среде (или $SnCl_2$ в щелочной) астат восстанавливается далее, т.е. из At^0 до At^- .

3.2 Задачи и упражнения

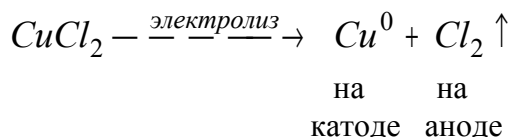
3.2.1 Какой объем хлора выделится при электролизе раствора $CuCl_2$ (н.у.), если на катоде выделилось 0,3178 г меди?

Решение:

1) Запишем уравнение процесса электролиза. При электролизе раствора хлорида меди на инертных электродах образуются медь (на катоде) и хлор (на аноде)



процесс можно представить так



2) Найдем количества вещества эквивалента меди и хлора, выделяющихся на электродах.

При протекании через раствор электричества на электродах выделяются эквивалентные количества веществ меди и хлора.

$$\nu \left(\frac{1}{2} Cu \right) = \nu \left(\frac{1}{2} Cl_2 \right)$$

Так как $z(Cu) = z(Cl_2) = 2$ и $\nu(x) = \frac{m(x)}{M(x)}$, можно записать

$$\nu(Cu) = \nu(Cl_2), \text{ или } \frac{m(Cu)}{M(Cu)} = \nu(Cl_2)$$

$$\text{Откуда } \nu(Cl_2) = \frac{0,3178}{63,55} = 0,005 \text{ моль.}$$

3) Найдем объем газа Cl_2 количеством вещества 0,005 моль, зная, что молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л.

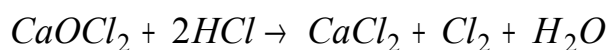
$$v(Cl_2) = 0,005 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,112 \text{ л или } 112 \text{ мл.}$$

Ответ: 112 мл.

3.2.2 Сколько хлора (Cl_2) можно получить (н.у.), если подействовать кислотой на 2 кг хлорной извести, содержащей 80 % $CaOCl_2$?

Решение

1) Уравнение реакции при взаимодействии хлорной извести с кислотой:



$$M(CaOCl_2) = 127,0 \text{ г/моль}$$

$$M(Cl_2) = 70,91 \text{ г/моль}$$

2) Найдем массу $CaOCl_2$ в 2 кг хлорной извести:

$$m(CaOCl_2) = \frac{m(\text{хл.изв.}) \cdot \omega(CaOCl_2)}{100}, \%$$

$$m(CaOCl_2) = \frac{2000 \cdot 80}{100} = 1600 \text{ г}$$

3) Найдем количества вещества $CaOCl_2$ в 1600 г:

$$v = \frac{m(CaOCl_2)}{M(CaOCl_2)} = \frac{1600}{127,0} = 12,60 \text{ моль}$$

4) Как видим из уравнения реакции:

$$v(CaOCl_2) = v(Cl_2);$$

Значит $v(Cl_2) = 12,60$ моль.

5) Зная, что молярный объем газа при н.у. равен 22,4 л, вычислим объем 12,60 моль Cl_2 :

$$v(Cl_2) = 12,60 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 282,24 \text{ л}$$

Ответ: $v(Cl_2) = 282,24$ л.

3.2.3 Сколько г гипохлорита кальция $Ca(OCl)_2$ нужно взять для получения 50 л хлора при н.у.?

Решение

1) Запишем уравнение реакции получения хлора из гипохлорита кальция:



2) Найдем количества вещества Cl_2 в 50 л хлора; зная, что $v_m = 22,4$ л/моль

$$v(\text{Cl}_2) = \frac{v(\text{Cl}_2)}{v_m} = \frac{50\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 2,23\text{моль}$$

3) Найдем количество вещества Ca(OCl)_2 вступившее в реакцию. Как видно из уравнения реакции 1 моль гипохлорита дает 2 моль Cl_2 , значит

$$v(\text{Ca(OCl)}_2) = \frac{2,23}{2} = 1,115\text{моль}$$

4) Вычислим массу гипохлорита в 1,115 моль вещества, зная, что $M(\text{Ca(OCl)}_2) = 142,91$ г/моль.

$$m(\text{Ca(OCl)}_2) = 1,115\text{ моль} \cdot 142,91\text{ г/моль} = 159,34\text{ г.}$$

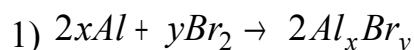
Ответ: $m(\text{Ca(OCl)}_2) = 159,34$ г.

3.2.4 Имеются эквимольные растворы всех кислородосодержащих кислот хлора. В каких из них концентрация ионов водорода наибольшая?

Ответ. Кислородосодержащие кислоты содержат в молекуле по одному иону водорода. Значит, при полной диссоциации их концентрация ионов водорода была бы одинакова. Но так как сила кислот различна, то наибольшая концентрация H^+ будет в растворе HClO_4 , затем – HClO_3 , HClO_2 и самая малая – в растворе HClO , так как эта кислота самая слабая ($K_{\text{дис}} = 3 \cdot 10^{-8}$)

3.2.5 При горении алюминия в броме образуется соединение, содержащее 10,1 % алюминия. Определите простейшую формулу этого соединения.

Решение



Если в формуле x атомов алюминия и y атомов брома, то отношение $x:y$ является отношением количества вещества алюминия к количеству вещества брома в данном соединении Al_xBr_y .

2) Примем массовые доли алюминия и брома за массы этих элементов, содержащиеся в 100 г вещества,

$$\begin{aligned} \omega(\text{Al}) &= 10,1\%; \quad m(\text{Al}) = 10,1 \text{ г} \\ \omega(\text{Br}) &= (100 - 10,1)\%; \quad m(\text{Br}) = 89,9 \text{ г} \\ A_r(\text{Al}) &= 26,98; \quad A_r(\text{Br}) = 79,9 \end{aligned}$$

3) Найдем отношение $x : y = \nu(\text{Al}) : \nu(\text{Br})$

$$x : y = \frac{m(\text{Al})}{A(\text{Al})} : \frac{m(\text{Br})}{A(\text{Br})}$$

$$x : y = \frac{10,1}{26,98} : \frac{89,9}{79,9};$$

$$x : y = 0,374 : 1,125$$

$$x : y = 1 : 3,008; \text{ округлим } 3,008 \text{ до } 3$$

$$x : y = 1 : 3$$

Значит формула бромида алюминия AlBr_3 .

Ответ: AlBr_3 .

3.2.6 Вычислите константу скорости реакции $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$ если начальные концентрации (в моль/л) $C(\text{HCl}) = 2$; $C(\text{O}_2) = 2,5$, а численное значение скорости реакции равно 8.

Решение

1) В соответствии с законом действия масс скорость химической реакции (ν) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Для данной реакции можно записать:

$$\nu = k \cdot [\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2],$$

где k – константа скорости химической реакции.

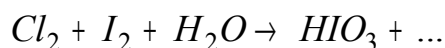
3) Подставим значения скорости и концентраций веществ и найдем величину k :

$$k = \frac{\nu}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]};$$

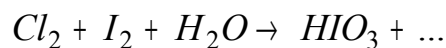
$$k = \frac{8}{2^4 \cdot 2,5} = \frac{1}{2 \cdot 2,5} = \frac{1}{5} = 0,2$$

Ответ: $k = 0,2$

3.2.7 Закончите уравнение и подберите коэффициенты методом полуреакций:



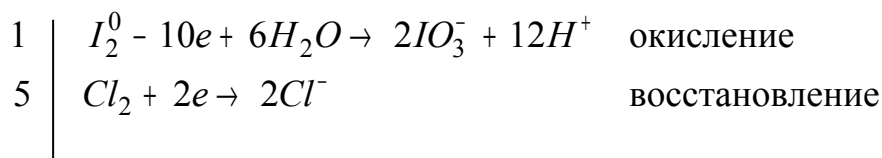
Ответ.



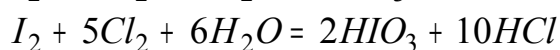
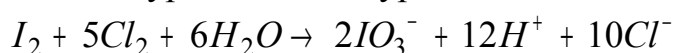
Cl_2 – окислитель

I_2 – восстановитель.

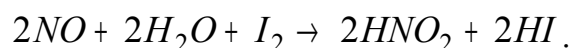
Составим уравнения полуреакций окисления и восстановления:



Сложим уравнения полуреакций:

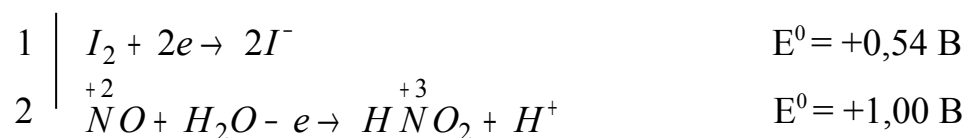


3.2.8 Используя окислительно – восстановительные потенциалы, определите термодинамическую возможность протекания при стандартных условиях реакции



Решение. Запишем уравнения полуреакций окисления и восстановления и значения E^0 этих процессов:

Окислителем является I_2 , восстановителем – NO .



Термодинамическую возможность протекания реакций характеризует число Гиббса ΔG_{298}^0 . Если $\Delta G_{298}^0 > 0$, процесс не может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

Если $\Delta G_{298}^0 < 0$ - процесс возможен при стандартных условиях.

Величина ΔG_{298}^0 вычисляется по формуле:

$$\Delta G_{298}^0 = -n F \Delta E,$$

где ΔG_{298}^0 - изменение энергии Гиббса;

n – число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю с учетом уравнивания отданных и принятых электронов;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль.

$$\Delta E = E_{\text{ок-ля}}^0 - E_{\text{вос-ля}}^0 \quad (\text{В})$$

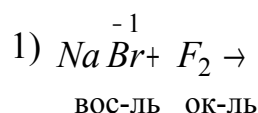
Вычислим значение ΔG_{298}^0 :

$$\Delta G_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (0,54 - 1,00) = -2 \cdot 96500 \cdot 0,46 = 88780 \text{ Дж} = 88,78 \text{ кДж}$$

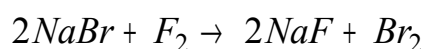
Вывод: так как значение $\Delta G_{298}^0 > 0$, данный процесс не может протекать при стандартных условиях.

3.2.9 Какие химические реакции могут протекать, если через раствор бромида натрия пропустить газообразный фтор?

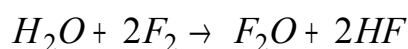
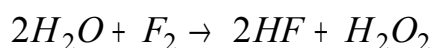
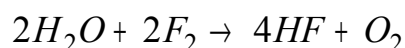
Ответ.



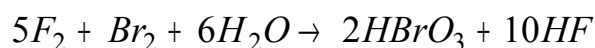
Так как F_2 окислитель, реакция окисления ионов Br^- пойдет с образованием Br_2 , а фтор восстановится:



2) Поскольку бромид натрия в растворе, а фтор – энергичный окислитель, возможна реакция фтора с водой, продуктом чего могут быть O_2 , H_2O_2 , F_2O .



3) Образовавшийся в первой реакции Br_2 может реагировать с F_2 в водной среде, образуя:



3.2.10 Сравните значения pH 0,01 М растворов

а) хлорноватистой HClO б) хлористой HClO_2 в) хлорной кислот HClO_4 .

Решение. Для решения задачи необходимо:

- знать константы диссоциации хлорноватистой и хлористой кислот. По справочнику находим:

$$K_{\delta}(HClO) = 1 \cdot 10^{-7} \qquad K_{\delta}(HClO_2) = 5 \cdot 10^{-3}$$

$HClO_4$ - сильная кислота, диссоциирует нацело, значит $\alpha=1$;

- по закону разведения Оствальда вычислить степень диссоциации слабых кислот:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\delta}}{C}},$$

где α – степень диссоциации;

K_{δ} – константа диссоциации;

C – концентрация слабого электролита.

- рассчитать концентрацию ионов водорода с учетом степени диссоциации:

$$C(H^+) = C_{\text{кисл}} \cdot \alpha$$

Вычисления

$$\text{а) } \alpha(HClO) = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-7}}{0,01}} = \sqrt{10^{-5}} = 3,16 \cdot 10^{-3}$$

$$C(H^+) = 10^{-2} \cdot 3,16 \cdot 10^{-3} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 3,16 \cdot 10^{-5} = -(\lg 3,16 + \lg 10^{-5}) = -(0,5 - 5) = 4,5$$

pH 0,01 М раствора $HClO$ равно 4,5.

$$\text{б) } \alpha(HClO_2) = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,01}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-1}} = 7,07 \cdot 10^{-1}$$

$$C(H^+) = 10^{-2} \cdot 7,07 \cdot 10^{-1} = 7,07 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg(7,07 \cdot 10^{-3}) = -(\lg 7,07 + \lg 10^{-3}) = 3 - 0,85 = 2,15$$

pH 0,01 М раствора $HClO_2$ равно 2,15.

в) pH раствора одноосновной сильной кислоты вычисляется по ее концентрации, т.к.



$$(H^+) = C(HClO_4) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$\text{Значит } pH = -\lg 0,01 = 2.$$

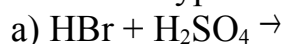
3.3 Задания для самостоятельной работы

3.3.1 Опишите физические свойства свободных галогенов, сравните их между собой, обоснуйте различия в агрегатных состояниях.

3.3.2 Напишите электронные формулы атомов хлора, брома, йода в степенях окисления +1, +3, +5, +7. Объясните переменную валентность.

3.3.3 Почему концентрированная серная кислота не реагирует с HF и HCl, но реагирует с бромоводородной и йодоводородной кислотами и их солями?

3.3.4 Напишите уравнения реакций

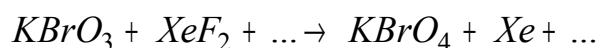


конц



конц.

3.3.5 Подберите коэффициенты методом полуреакций (электронно-ионным), укажите окислитель, восстановитель, закончите уравнение реакции



3.3.6 Константа скорости реакции $CO + Cl = COCl_2$ равна 0,5, начальные концентрации $[CO] = 1,2$ моль/л; $[Cl_2] = 5,0$. Вычислите значение скорости реакции.

3.3.7 В каком объеме воды (л) надо растворить 10 г фтороводорода, чтобы получить раствор с концентрацией 0,5 моль/л?

3.3.8 Сравните окислительные свойства ионов BrO_3^- и ClO_3^- в кислой среде, подтвердив ответ значениями ОВ-потенциала.

3.3.9 Напишите уравнение реакции взаимодействия хлора со щелочью в водном растворе. Назовите получившиеся вещества.

3.3.10 Учитывая приведенные значения степени диссоциации (α) 0,1 н растворов галогеноводородных кислот:

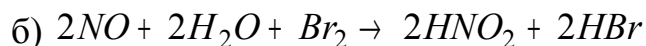
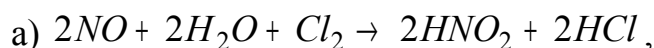
кислота	HF	HCl	HBr	HI
α , %	8	92,6	93,5	95,0

объясните закономерность в изменении энтальпии образования галогеноводородов ΔH_{298}^0 .

3.3.11 Представьте пространственную структуру молекулы пентафторида хлора ClF_5 . Укажите тип гибридизации.

3.3.12 Как изменится энергия и кратность связи в молекуле (например, Cl_2) если предположить, что существует дополнительное π -связывание за счет неподеленных пар электронов одного атома и свободных 3d-орбиталей другого?

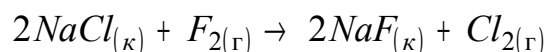
3.3.13 Используя окислительно – восстановительные потенциалы, определите термодинамическую возможность протекания при стандартных условиях реакций:



3.3.14 Смесь хлорида и бромида серебра была прокалена в токе хлора и полностью превращена в хлорид серебра. При прокаливании масса навески уменьшилась на 6,00 %. Определите массовую долю брома в смеси.

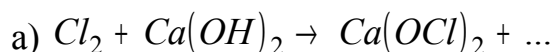
3.3.15 Гипохлорит кальция $Ca(OCl)_2$ взаимодействовал с KI , в результате чего выделилось йода 1 моль. Найдите массу гипохлорита, вступившего в реакцию.

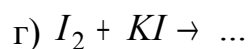
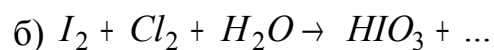
3.3.16 Вычислите $\Delta H_{298}^0(NaF)$, если дано уравнение реакции



и $\Delta H_{x.p.}^0 = -316,29$ кДж; $\Delta H_{298}^0(NaCl) = -411,29$ кДж/моль.

3.3.17 Напишите уравнения окислительно–восстановительных реакций, составив ионно–электронный баланс:





3.3.18 Напишите уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с йодидом калия в сернокислом растворе. Найдите массу выделившегося в реакции I_2 , если вступило в реакцию 500 мл раствора перманганата с массовой долей $\omega(KMnO_4) = 6\%$ ($\rho = 1,040 \text{ г/см}^3$).

3.3.19 Сравните поведение на воздухе иодоводородной, соляной и плавиковой кислот. Используйте для этого значения стандартных окислительно – восстановительных потенциалов галогенов и кислорода.

3.3.20 Вычислите pH 0,1 М растворов HF , HCl , HBr , HI . Нужно ли для получения ответа проводить четыре отдельных расчета?

4 p–Элементы VI группы периодической системы

4.1 Вопросы и ответы

Вопрос 4.1.1 Дайте общую характеристику p-элементов VI группы.

Ответ. Электронные конфигурации внешнего слоя и некоторые свойства атомов приведены в таблице 9.

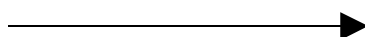
Таблица 9

Элемент	Электронная конфигурация внешнего слоя	Потенциал ионизации I_1 , эВ	Сродство к электрону, эВ	Электроотрицательность
O	$2s^2 2p^4$	13,6	1,47	3,5
S	$3s^2 3p^4$	10,36	2,08	2,6
Se	$4s^2 4p^4$	9,75	2,02	2,5
Te	$5s^2 5p^4$	90,1	2	2,1
Po	$6s^2 6p^4$	8,43	1,35	1,8

Элементы обладают сравнительно высокими потенциалами ионизации и электроотрицательностями. Сродство к электрону у кислорода меньше, чем у серы. Это можно объяснить меньшим размером атома кислорода, что ведет к большой электронной плотности и неустойчивости отрицательного иона. Эти элементы называют халькогенами. Они образуют халькогениды (оксиды, сульфиды, селениды, теллуриды), при этом проявляют валентность II и степень окисления минус 2.

Для серы, селена, теллура и полония возможны степени окисления + 4, + 6, что обуславливается наличием d-орбиталей в атомах этих элементов. Наиболее устойчиво sp^3 -состояние, известна гибридизация типа sp^3d^2 .

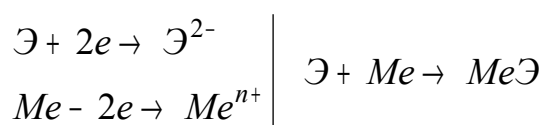
Меньшая электроотрицательность элементов от серы к полонию уменьшает ионный характер тех соединений, которые формально являются аналогами соединений кислорода



ионный характер связи
ослабляется

Вопрос 4.1.2 Какие свойства проявляют атомы S, Se, Te в реакциях с металлами?

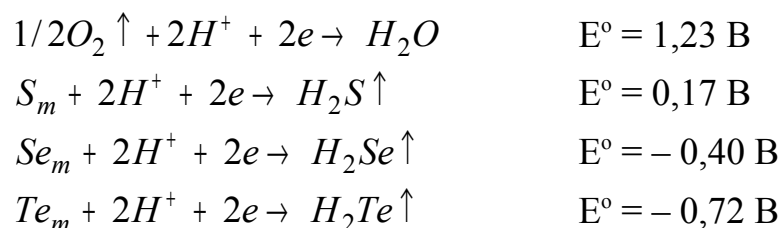
Ответ. До устойчивого 8-электронного уровня атомам халькогенов не хватает двух электронов, поэтому они в соединениях с металлами и водородом являются окислителями:



Na₂O оксид натрия
Na₂S сульфид натрия
Na₂Se селенид натрия
Na₂Te теллурид натрия

Вопрос 4.1.3 Как изменяются окислительно-восстановительные свойства в кислой среде простых веществ ряда кислород-теллур? Используйте стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

Ответ. Окислительно-восстановительные потенциалы простых веществ в кислой среде находим в таблицах [16]:



Сравнивая приведенные значения E° , отметим, что окислительные свойства кислорода выражены сильнее, чем у других халькогенов, поэтому потенциал E° значительно выше. Слабее всех проявляет окислительные свойства теллур, его ОВ-потенциал минус 0,72 В.

Окислительную и восстановительную активность можно охарактеризовать величинами энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) для соединений H₂Э в реакции H₂ + Э = H₂Э (см. таблицу 10).

Таблица 10

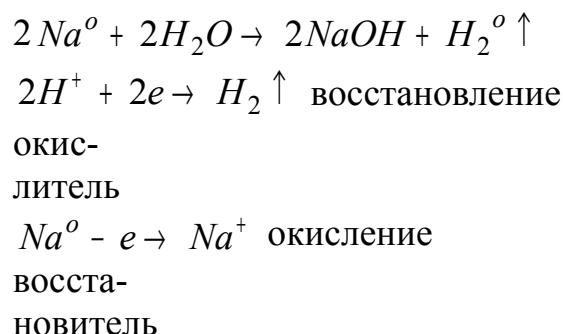
Вещество	H ₂ O _(г)	H ₂ S _(г)	H ₂ Se _(г)	H ₂ Te _(г)
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	- 229	- 34	+ 20	+ 85

Положительные значения ΔG_{298}° для H_2Se и H_2Te показывают, что реакция образования этих соединений не протекает самопроизвольно. Это объясняется очень слабыми окислительными свойствами селена и теллура.

Вопрос 4.1.4 Сравните окислительно-восстановительные свойства халькогеноводородов в газообразном состоянии и в водных растворах. Могут ли вода и сероводород выступать в роли окислителей?

Ответ. Используя таблицу 9, можно сказать, что восстановительные свойства халькогеноводородов усиливаются в ряду $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$.

Вода может выступать в роли окислителя, причем окислительные свойства проявляет ион водорода H^+ , например с активными металлами реакция протекает энергично:



Сероводород окислительные свойства не проявляет.

Вопрос 4.1.5 Как объяснить увеличение кислотности в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{Te}$?

Ответ. Вода является слабым электролитом. Диссоциируя она образует равное количество ионов H^+ и OH^- и является одновременно и кислотой и основанием, проявляя те или иные свойства в зависимости от свойств веществ, вступающих с ней в реакцию. Растворы H_2S , H_2Se и H_2Te проявляют кислотные свойства, но являются слабыми кислотами. Сравним их константы диссоциации (таблица 11):

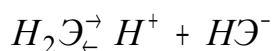


Таблица 11

Вещество	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Кдис.1	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

При переходе от H_2O к H_2Te увеличивается радиус иона Э^{2-} , значит связь иона водорода H^+ и Э^{2-} ослабевает и в то же время возрастает поляри-

зуюемость молекул, что и приводит к усилению диссоциации, а значит и силы кислоты.

Вопрос 4.1.6 Как можно представить пространственную структуру иона SO_3^{2-} ? Представьте прежде структуру SO_2 .

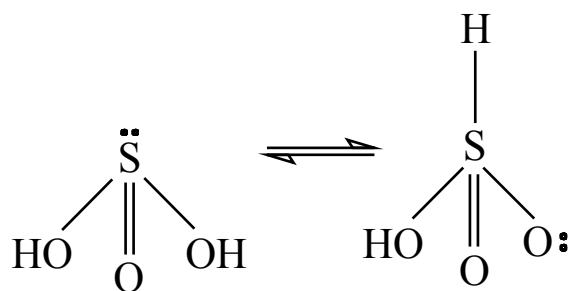
Ответ. Молекула SO_2 в газообразном состоянии изогнута и симметрична. По методу ВС молекула может быть представлена следующими электронными формулами:



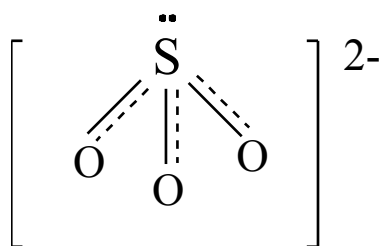
Угол OSO равен 120° , длина связи $S - O$ 0,143 нм.

Молекула полярна. Атом серы находится в состоянии sp^2 гибридизации, в которой участвует одна неподеленная пара s-электронов, дополненная двумя локализованными π -связями. Твердая SO_2 образует молекулярные решетки.

H_2SO_3 – сернистая кислота, существует только в разбавленных водных растворах в виде двух переходящих друг в друга таутомерных форм:



В кристаллических сульфитах щелочных металлов ион SO_3^{2-} имеет форму тригональной пирамиды:



В сульфит-ионе есть три σ -связи и одна делокализованная π -связь (р π -d π связывание за счет перекрывания р π -орбиталей кислорода с d-орбиталями серы). Длина связи S—O в пирамидальном ионе SO_3^{2-} равна 0,139 нм.

Вопрос 4.1.7 Сравните свойства кислородных кислот, образуемых серой, селеном и теллуrom в степени окисления + 4.

Ответ. Оксидам серы, селена и теллура в степени окисления +4 соответствуют кислоты с формулой $\text{H}_2\text{ЭO}_3$, образующиеся при взаимодействии оксида с водой (SO_2 и SeO_2); со щелочью дают соответствующую соль, например, Na_2TeO_3 . Соли называются сульфитами, селенитами и теллуритами.

Сравним значения констант диссоциации кислот по первой и второй ступеням (K_1 и K_2) (таблица 12).

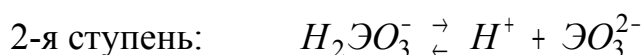
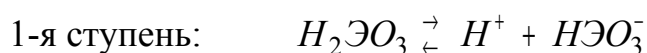
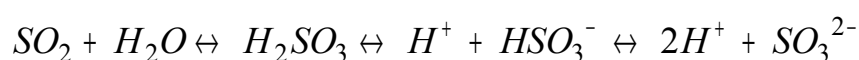


Таблица 12

Название кислоты	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
	сернистая	селенистая	теллуристая
K_1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Растворимость солей: р – растворима н – нерастворима	I Me_2SO_3 – р II $\text{M}(\text{HSO}_3)$ – р	I Me_2SeO_3 – р II MSeO_3 – н	-

Сернистой кислотой называют водный раствор SO_2 . Растворимость диоксида серы в воде составляет в объемных отношениях 40 : 1. Основная масса растворенного SO_2 остается в гидратированной форме $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При охлаждении растворов выделяется кристаллогидрат состава $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. И только небольшая часть молекул, взаимодействуя с водой по схеме:



образует кислоту.

Данное равновесие легко смещается под действием щелочи с образованием анионов HSO_3^- (гидросульфат-ион) и SO_3^{2-} (сульфит-ион).

При действии кислот на сульфиты выделяется SO_2 .

В ряду SO_2 - SeO_2 - TeO_2 и, безусловно, в ряду их кислот H_2SO_3 - H_2SeO_3 - H_2TeO_3 отчетливо наблюдается ослабление кислотных свойств, особенно от SO_2 к SeO_2 и от TeO_2 к PoO_2 . Последний не реагирует со щелочами, а с кислотами образует соли.

В отличие от H_2SO_3 селенистая кислота выделена в свободном виде. Это твердое вещество, которое теряет воду при 70°C .

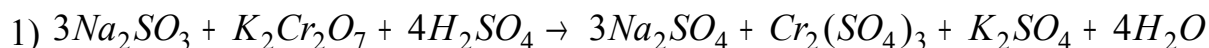
Теллуристая кислота выделяется в виде осадка $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при действии кислот на теллуриты.

Вопрос 4.1.8 Почему соединения типа $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ для серы, селена и теллура могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства?

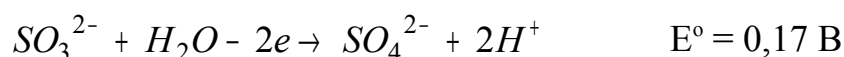
Ответ. Сернистая, селенистая и теллуристая кислоты и их соли содержат анионы ЭO_3^{2-} , в которых элемент S, Se и Te находятся в степени окисления + 4. Это промежуточное состояние для данных атомов. Они могут находиться в соединениях в состоянии минус 2, 0, + 4, + 6. В зависимости от свойств соединений, с которыми реагируют сульфиты, селениты и теллуриты, проявляются их свойства.

В качестве окислителей они реагируют с сильными восстановителями. С сильными окислителями эти соединения реагируют как восстановители.

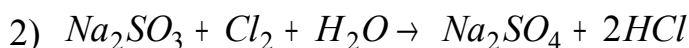
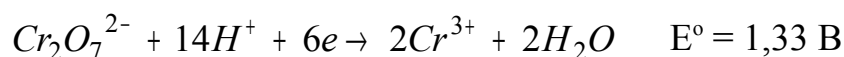
Примеры



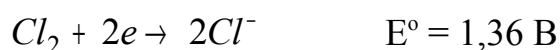
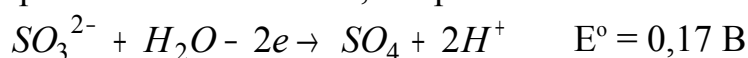
Сульфит натрия в этой реакции – восстановитель:



Бихромат калия – окислитель, в кислой среде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливается:

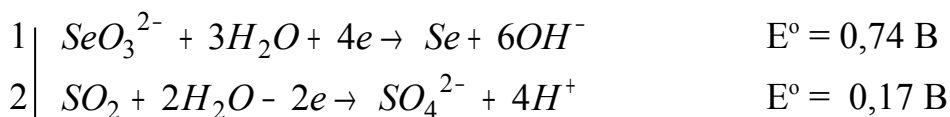
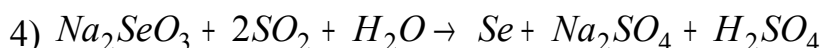
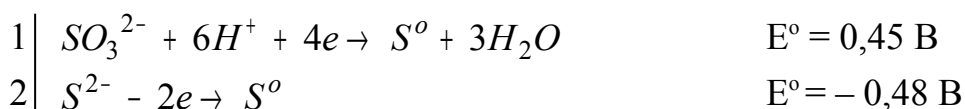
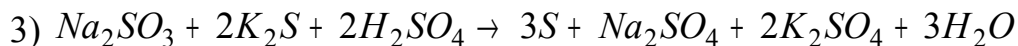


Сульфит натрия – восстановитель, хлор – окислитель:



В обеих реакциях (1 и 2) окислитель имеет потенциал выше, чем в переходе $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$, поэтому SO_3^{2-} проявляет восстановительные свойства.

В ниже приведенных реакциях (3 и 4) сульфит- и селенит-ионы проявляют свойства окислителей.

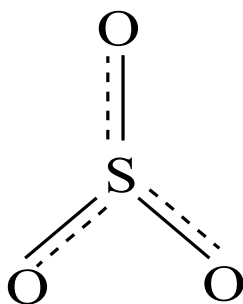


Вопрос 4.1.9 Каковы условия образования и свойства оксида серы (VI)?

Ответ. Оксид серы (VI) SO_3 или серный ангидрид образуется в присутствии катализатора из диоксида серы по реакции:



Свободные молекулы SO_3 плоские, атомы серы связаны с атомами кислорода с помощью $p\pi - p\pi$ и $p\pi - pd$ связей



Длины связей равны 0,143 нм.

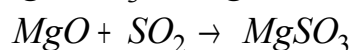
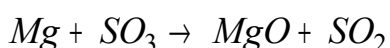
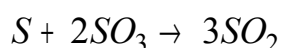
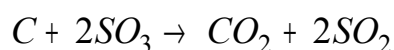
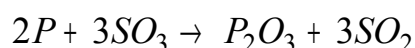
Твердый ангидрид имеет несколько модификаций:
 - α - $[SO_3]$ - состоит из цепей, расположенных слоями и связанных друг с другом в отдельных слоях. Это наиболее устойчивая модификация;
 - β - $[SO_3]$ - бесконечные спирали из тетраэдров (температура плавления 32 °С);

γ - $[SO_3]$ - (температура плавления $63^\circ C$) имеет структуру соединенных в цикл трех молекул с чередующимися атомами серы и кислорода.

Серный ангидрид может присоединять к себе четвертый атом кислорода и образовывать малоустойчивую нейтральную молекулу SO_4 . Она стабилизируется, присоединяя к себе два электрона и образуя анион SO_4^{2-} .

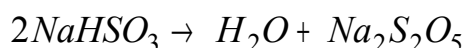
Серный ангидрид при атмосферном давлении уже при $500^\circ C$ заметно распадается на SO_2 и кислород, а при $1000^\circ C$ распадается полностью.

Сравнительно легкое выделение кислорода из SO_3 делает это вещество более сильным окислителем, чем SO_2 . Так, SO_3 легко окисляет фосфор, углерод, серу, а также металлы:

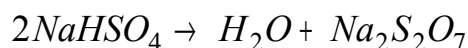


Вопрос 4.1.10. Что собой представляют соединения пиросульфиты и пиросульфаты?

Ответ. Гидросульфиты, т.е. кислые соли сернистой кислоты, при нагревании теряют воду и превращаются в пиросульфиты, т.е. соли пиросернистой кислоты:

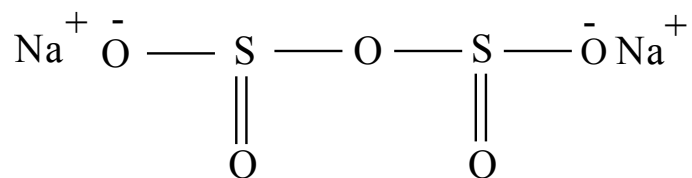


Аналогично гидросульфаты при нагревании превращаются в пиросульфаты или соли пиросерной кислоты:

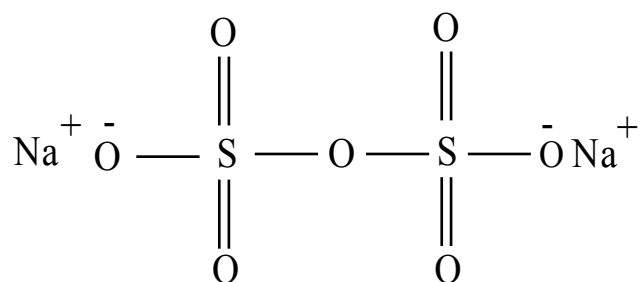


В строении этих соединений присутствует мостик из атома кислорода:

Пиросульфит



Пиросульфат



4.2 Задачи и упражнения

4.2.1 Какие из сульфидов Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Na_2S , ZnS , PbS в растворе подвергаются гидролизу?

Ответ. Сульфиды натрия, алюминия и хрома подвергаются гидролизу.

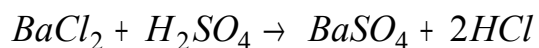
4.2.2 Почему не все сульфиды (см. п. 4.2.1), в состав которых входят многозарядные катионы, гидролизуются в растворе?

Ответ. Сульфиды цинка и свинца практически не гидролизуются, так как они менее растворимы, чем соответствующие гидроксиды.

4.2.3 При взаимодействии 16,05 г раствора серной кислоты с BaCl_2 выделилось 5,70 г осадка. Определите массовую долю H_2SO_4 в растворе (ω , %).

Решение.

1) Запишем уравнение реакции:



$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,07 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{BaSO}_2) = 233,39 \text{ г/моль}$$

- 2) По уравнению реакции видно, что при взаимодействии 1 моль H_2SO_4 с хлоридом бария выделяется 1 моль сульфата бария. Составим пропорцию и найдем массу серной кислоты:

$$\left| \begin{array}{l} 98,07 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 - 233,39 \text{ г } \text{BaSO}_4 \\ m(\text{H}_2\text{SO}_4) - 5,70 \text{ г} \end{array} \right.$$
$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98,07 \cdot 5,7}{233,39} = 2,395 \text{ г}$$

- 3) Найдем массовую долю серной кислоты в растворе:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{раствора})} \cdot 100 = \frac{2,395}{16,05} \cdot 100 = 14,92\%$$

Ответ: $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 14,92\%$

4.2.4 Вычислите объем сероводорода (л), который надо растворить в 600 мл воды при н.у. для получения раствора с массовой долей H_2S 0,43 %.

Решение.

- 1) Найдем массу H_2S в 600 мл раствора, приняв плотность раствора 1 г/см³.

$$\omega(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m(\text{H}_2\text{S})}{m(\text{раствора})} \cdot 100 \Rightarrow$$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = \frac{\omega(\text{H}_2\text{S}) \cdot m(\text{раствора})}{100}$$

$$m(\text{раствора}) = 600 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 600 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,43 \cdot 600}{100} = 2,58 \text{ г}$$

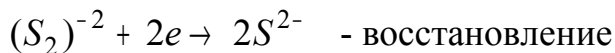
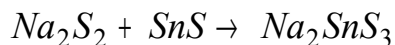
- 2) Найдем объем H_2S , зная, что молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л; $M(\text{H}_2\text{S}) = 34,08 \text{ г/моль}$.

$$V(\text{H}_2\text{S}) = \frac{2,58 \cdot 22,4}{34,08} = 1,70 \text{ л}$$

Ответ: $V(\text{H}_2\text{S}) = 1,7$ л.

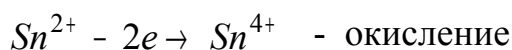
4.2.5 Укажите отличие полисульфидов от соответствующих сульфидов.

Ответ. Особенностью полисульфидов является их способность проявлять окислительные свойства:



окисли-

тель



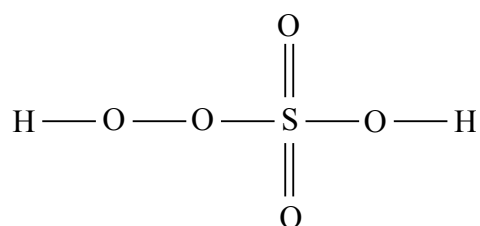
восстано-

витель

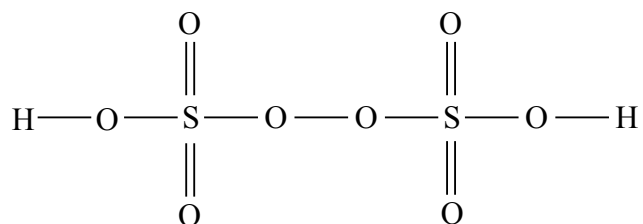
4.2.6 Приведите примеры надсерных кислот и их графические формулы.

Ответ. Надсерные кислоты являются перекисными соединениями серы.

Мононадсерная кислота H_2SO_5



Надсерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$



4.2.7 Вычислите pH раствора сероводородной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{S}) = 0,34\%$, учитывая лишь первую стадию ее диссоциации.

Решение.

1) Запишем уравнение диссоциации и выражение константы диссоциации K_0 сероводородной кислоты по первой стадии:



$$K_\partial = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (1)$$

В числителе этого выражения можно вместо произведения $[H^+][HS^-]$ записать $[H^+]^2$, так как эти концентрации равны. В знаменателе концентрацию $[H_2S]$ можно принять равной исходной концентрации сероводорода в растворе, поскольку степень диссоциации его очень мала. Тогда:

$$K_\partial = \frac{[H^+]^2}{[H_2S]_{исх}} \quad (2)$$

2) По таблицам [16] найдем $K_\partial(H_2S) = 9 \cdot 10^{-9}$.

3) Вычислим молярную концентрацию H_2S , если массовая доля его 0,34 %. Так как концентрация мала, можем принять плотность этого раствора равной 1 г/см³. Тогда 0,34 г H_2S будет содержаться в 100 мл, а 3,4 г в 1000 мл, т.е. в 1 литре раствора. Отсюда молярная концентрация равна:

$$C(H_2S) = \frac{m(H_2S)}{M(H_2S) \cdot V}$$

$$M(H_2S) = 34 \text{ г/моль}$$

4) Находим pH , подставив значения K_∂ и $C(H_2S)$ в формулу (2) и прологарифмировав $[H^+]$ с отрицательным знаком:

$$9 \cdot 10^{-8} = \frac{[H^+]^2}{0,1} \Rightarrow [H^+]^2 = 9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1 = 9 \cdot 10^{-9}$$

$$[H^+] = \sqrt{9 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{90 \cdot 10^{-10}} = 9,49 \cdot 10^{-5}$$

$$- \lg[H^+] = - \lg(9,49 \cdot 10^{-5}) = +5 - \lg 9,49 = 5 - 0,98 = 4,02$$

Ответ: pH раствора сероводородной кислоты с $\omega(H_2S) = 0,34\%$ равно 4,02.

4.2.8 В 1018 г воды растворили 80 г серного ангидрида SO_3 . Вычислите концентрацию серной кислоты в растворе: массовую долю, мольную долю и моляльную концентрацию.

Решение.

1) При смешивании 1018 г воды и 80 г SO_3 получили раствор, содержащий 98 г серной кислоты ($80 \text{ г } SO_3 + 18 \text{ г } H_2O = 98 \text{ г } H_2SO_4$), т.е. 1 моль H_2SO_4 ; воды в растворе 1000 г; общая масса раствора 1098 г.

2) Вычислим массовую долю серной кислоты:

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4) \cdot 100}{m(\text{раствора})} = \frac{98 \cdot 100}{1098} = 8,93 \%$$

3) Найдем мольную долю кислоты в растворе. Для этого вычислим количество моль воды:

$$\nu(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль}$$

Сумма количества вещества воды и кислоты составляет $55,56 + 1 = 56,56$ моль. Мольная доля кислоты в растворе равна:

$$\frac{1 \text{ моль } H_2SO_4}{56,56 \text{ моль раствора}} = 0,0177$$

4) Вычислим моляльную концентрацию, обозначив ее C_m . Моляльная концентрация показывает, сколько моль вещества растворяется в 1000 г растворителя. Значит:

$$C_m(H_2SO_4) = \frac{\nu(H_2SO_4)}{m(\text{кг})H_2O}$$

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$\nu(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)} = \frac{98 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль}$$

$$m(H_2O) \text{ в растворе равна } 1000 \text{ г} = 1 \text{ кг}$$

$$C_m(H_2SO_4) = \frac{1 \text{ МОЛЬ}}{1 \text{ КГ}} = 1 \text{ МОЛЬ/КГ}$$

Ответ: $\omega(H_2SO_4) = 8,93\%$

$$C_m(H_2SO_4) = 1 \text{ МОЛЬ/КГ}$$

$$\text{молярная доля } \boxed{H_2SO_4} = 0,0177.$$

4.2.9 Сколько миллилитров серной кислоты с массовой долей 50 % ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с

$$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Решение.

1) Рассчитаем массу $\boxed{H_2SO_4}$, необходимую для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л.

$$M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 49 \text{ Г/МОЛЬ}$$

$$m(H_2SO_4) = C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) \cdot V$$

$$m(H_2SO_4) = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 49 \text{ Г/МОЛЬ} \cdot 0,5 \text{ л} = 12,25 \text{ Г}$$

2) Найдем, в какой массе раствора с $\omega(H_2SO_4) = 50\%$ содержится 12,25 г $\boxed{H_2SO_4}$:

$$m(\text{р - ра}) = \frac{m(\text{в - ва}) \cdot 100}{\omega(H_2SO_4)}$$

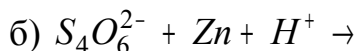
$$m(\text{р - ра}) = \frac{12,25 \cdot 100}{50} = 24,5 \text{ г раствора с плотностью } 1,4 \text{ г/см}^3$$

3) Зная, что $m(\text{р - ра}) = V \cdot \rho$ вычислим объем раствора:

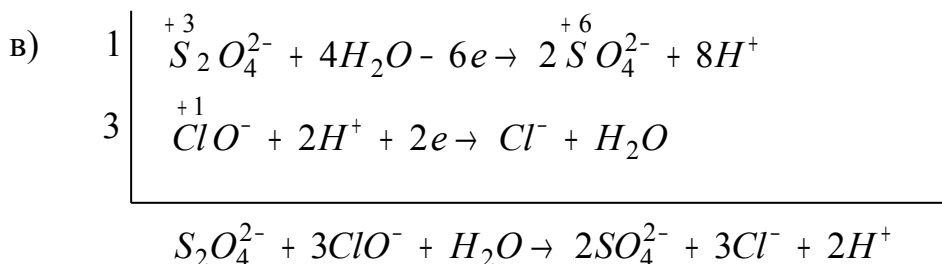
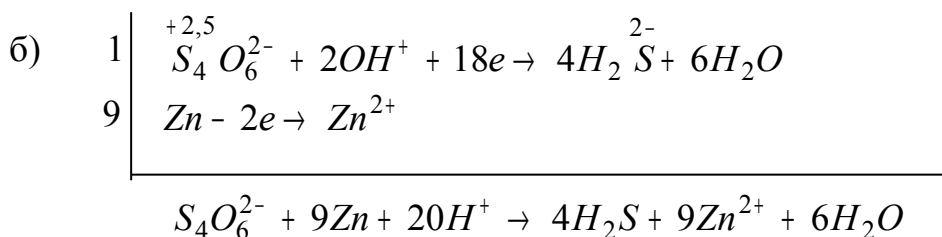
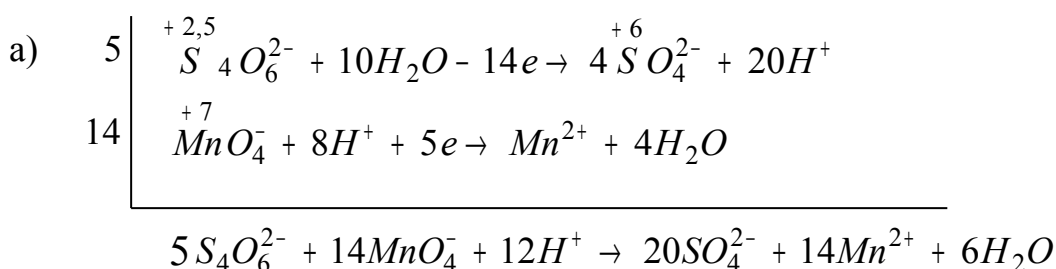
$$V = \frac{m(\text{р - ра})}{\rho}, \quad V = \frac{24,5 \text{ Г}}{1,4 \text{ Г/см}^3} = 17,5 \text{ мл.}$$

Ответ: для приготовления 500 мл раствора с $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,5$ моль/л необходимо взять 17,5 миллилитров серной кислоты с массовой долей 50 %.

4.2.10 Закончите уравнения реакций:



Решение.



4.3 Задания для самостоятельной работы

4.3.1 Чем отличаются диоксиды селена и теллура от диоксида серы?

4.3.2 Для какого р-элемента шестой группы характерны солеподобные соединения типа Э(SO₄)₂, Э(NO₃)₄?

4.3.3 Какова реакция среды в растворах NaHSO_3 и NaHS ? Для ответа необходимо сравнить константы диссоциации кислот и гидролиза солей.

4.3.4 Как осуществить следующие превращения:



4.3.5 Приведите примеры солей надсерных кислот, укажите их свойства, напишите уравнение реакции между сульфатом марганца (II) и персульфатом аммония в нейтральной среде.

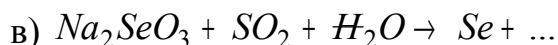
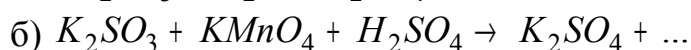
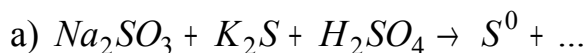
4.3.6 Что собой представляет тиосульфат натрия? Напишите формулу и представьте ее графически. Укажите степень окисления серы в этом соединении. Какими свойствами обладает тиосульфат (окислительными или восстановительными)?

4.3.7 Используя стандартные ОВ-потенциалы полуреакций



оцените возможность окисления сернистой кислоты селенистой; оксида серы (IV) в растворе диоксидом селена.

4.3.8 Закончите уравнения реакций, докажете их возможность, используя значения E° окислителя и восстановителя:



4.3.9 Сколько мл серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 50 % ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 1,5 л 0,5 н раствора?

4.3.10 В 509 г воды растворили 40 г оксида серы (VI). Рассчитайте все известные виды концентраций полученного раствора.

4.3.11 Напишите уравнения реакций, протекающих во всех стадиях процесса получения серной кислоты способами:

а) контактным;

б) нитрозным.

4.3.12 Растворимость сероводорода в 100 г воды при 20 °С составляет 0,447 г. Вычислите pH насыщенного раствора сероводорода. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

4.3.13 Напишите уравнения реакций взаимодействия сероводорода с оксидом серы (IV) и определите, какие объемы их вступили в реакцию (н.у.), если масса образовавшейся серы равна 0,2 кг.

4.3.14 Вычислите, в каком отношении объемов реагируют оксид серы (IV) и кислород при образовании оксида серы (VI).

4.3.15 Какой сульфид выпадет в осадок при пропускании сероводорода через подкисленные растворы $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $CuCl_2$?

4.3.16 При производстве серной кислоты контактным методом из 14 тонн колчедана FeS_2 , содержащего 42,4 % серы, получено 18 тонн серной кислоты. Каков выход от теоретически возможного (%)?

4.3.17 После растворения 0,2054 г серного колчедана и соответствующих операций было получено 0,4873 г $BaSO_4$. Вычислите массовую долю серы в образце колчедана.

4.3.18 Чему равен объем кислорода (н.у.), полученного из $KClO_3$ и $KMnO_4$ взятых массой по 1 кг?

4.3.19 Сколько δ - и π - связей содержат:

а) молекулы SO_2 и SO_3 ;

б) ионы SO_3^{2-} и SO_4^{2-} ?

Какой тип гибридизации осуществляется при их образовании?

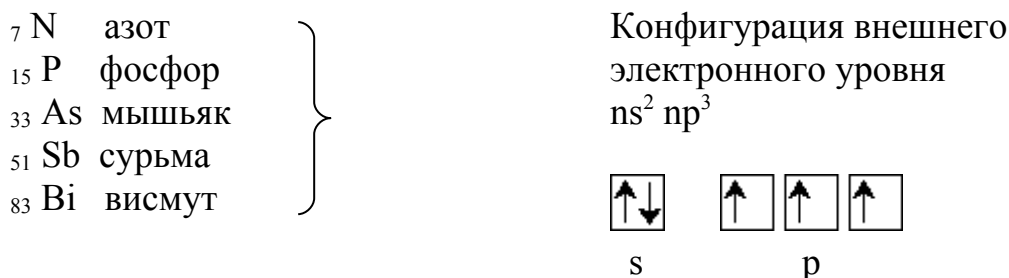
4.3.20 Если металл восстанавливает серную кислоту одновременно до SO_2 и H_2S , то при каком объемном соотношении этих двух продуктов реакции они должны полностью превратиться в третий?

5 p-Элементы V группы периодической системы

5.1 Вопросы и ответы

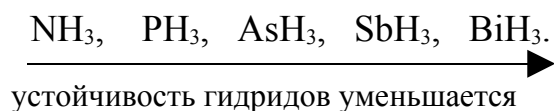
Вопрос 5.1.1 Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы.

Ответ. В главную подгруппу V группы входят



До устойчивого 8-электронного уровня не хватает трех электронов. p-Элементы V группы присоединяют 3 электрона, но менее активно, чем элементы VI группы. Способность присоединять электроны от азота к висмуту ослабляется, в этом же направлении усиливаются металлические свойства.

Все элементы, присоединяя три электрона проявляют в соединениях с водородом степень окисления минус 3, образуя гидриды:



Химия элементов этой группы небогата разнообразием соединений. Это, в основном, оксиды, галиды, сульфиды, гидриды и некоторые производные от кислородных кислот элементов в степенях окисления +3 и +5. Многие соединения этой группы ядовиты.

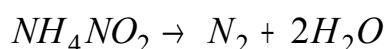
Вопрос 5.1.2 Азот в природе, получение азота, применение.

Ответ. Содержание азота в земной коре равно 0,04 %. Большая часть азота находится в атмосфере в свободном виде, составляя 78 % по объему. В связанном виде азот входит в состав белков растений и животных. Неорганические соединения азота не встречаются в природе в больших количествах.

Известно единственное крупное месторождение натриевой селитры NaNO_3 в Чили.

В технике азот получают из воздуха путем его сжижения и последующего разделения испарением на кислород и азот. При этом получают и инертные газы.

В лабораторных условиях азот может быть получен по реакции:



Основная масса добываемого из воздуха азота идет на производство синтетического аммиака и цианамид кальция. Применяется азот в электротехнической промышленности для наполнения ламп.

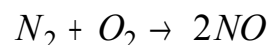
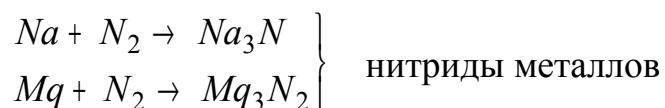
Поскольку азот инертен, его применяют для создания среды при проведении тех реакций, где кислород не должен присутствовать. Применяют азот в газовой хроматографии. Жидкий азот применяют для различного рода работ, связанных с низкой температурой (криостаты, вакуумные установки и пр.).

Широко применяют соединения азота.

Вопрос 5.1.3 Дайте краткую характеристику химических свойств азота.

Ответ. Молекула азота двухатомная N_2 , имеет тройную связь $\text{N} \equiv \text{N}$, устойчива, энергия связи 946 кДж/моль.

N_2 – газ, без цвета и запаха, немного легче воздуха, мало растворим в воде (около 2 %), при н.у. инертен. При нагревании с катализатором при электрическом разряде является окислителем. При очень высокой температуре (4000 °С) взаимодействует с кислородом, проявляя восстановительные свойства.



При высокой температуре азот взаимодействует с карбидом кальция CaC_2 , образуя цианамид $\text{Ca} = \text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$.

С галогенами азот непосредственно не взаимодействует, но косвенным путем можно получить соединения NF_3 , NCl_3 , NI_3 .

Соединение с бромом неустойчиво.

Вопрос 5.1.4 Что такое активный азот?

Ответ. Активный азот представляет собой смесь неустойчивых (обладающих повышенным запасом энергии) молекул и атомов азота. Активный азот получается при разложении нитридов титана, магния, кальция, бора, а также при взрыве смеси кислорода с CO в присутствии азота, при электрическом разряде в воздухе.

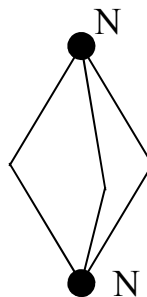
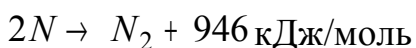
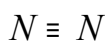
Вопрос 5.1.5 Какова химическая связь в молекуле N_2 ?

Ответ. Молекула азота двухатомна, атомы связаны тройной связью $\text{N} \equiv \text{N}$, длина связи 0,1095 нм.

Образуется молекула при перекрывании орбиталей p_x , p_z и p_y внешних слоев двух атомов.

Перекрывание p_x орбиталей по линии соединения центров двух ядер дает одну σ -связь. Перекрывание p_z и p_y в перпендикулярном направлении к σ -связи дает две π -связи.

В результате возникает пирамидальное направление химических связей и молекула азота представляет собой бипирамиду.



Имеются в литературе указания, что азот может образовывать молекулу состава N_3 (триазон или нитрозон), а также N_6 .

Вопрос 5.1.6 Какова максимальная валентность азота?

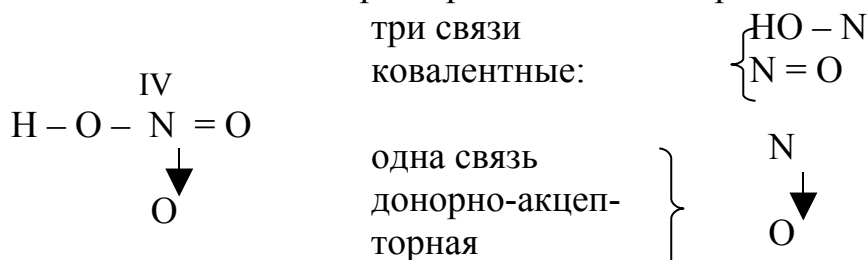
Ответ. Максимальная валентность азота, равная IV, обусловлена следующим.

Электронная структура валентного слоя атома азота

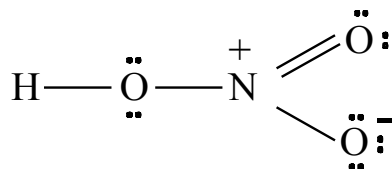


В образовании химических связей принимают участие три р-электрона и неподеленная пара s-электронов. При этом атом азота может находиться в состоянии sp^3 ; sp^2 и sp – гибридизации. Но максимальная ковалентность равна четырем.

Азот образует разнообразные соединения, с различными степенями окисления от минус 3 до плюс 5. Например, в молекуле HNO_3 степень окисления атома азота +5. Характер связи можно представить:

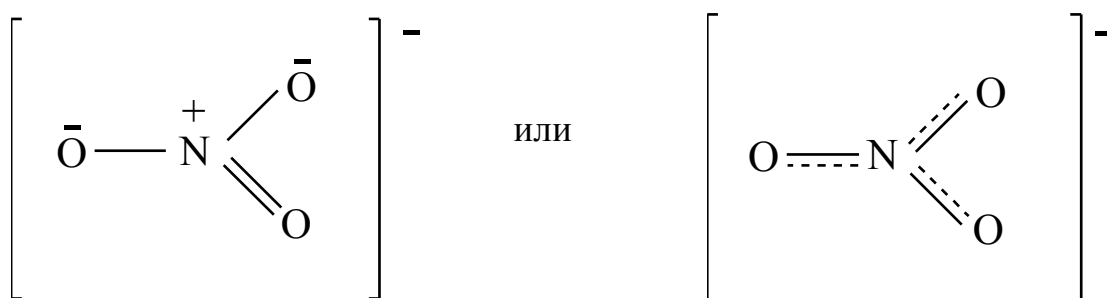


В результате перехода одного из р-электронов атома азота к атому кислорода в атоме азота появляется четыре неспаренных электрона, которые дают четыре химических связи:



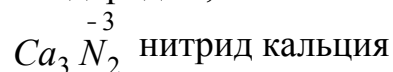
Микроволновая спектроскопия дает следующее строение иона NO_3^- :

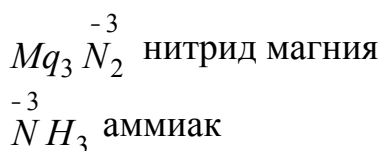
- ион имеет форму плоского треугольника, что соответствует sp^2 - гибридизации;
- все углы ONO равны 120° ;
- все длины связей $\text{N} - \text{O}$ равны 0,121 нм.



Вопрос 5.1.7 С какими элементами азот образует соединения со степенью окисления минус 3?

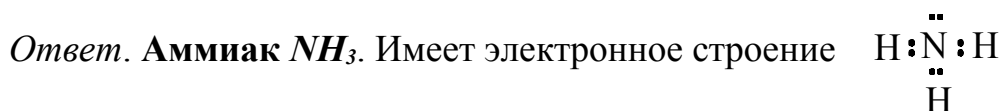
Ответ. Азот имеет степень окисления минус 3 в соединениях с металлами и водородом, то есть с менее электроотрицательными атомами:





В таких соединениях три неспаренных s-электрона атома азота образуют связи, а четвертая пара, неподеленная, принадлежит только атому азота.

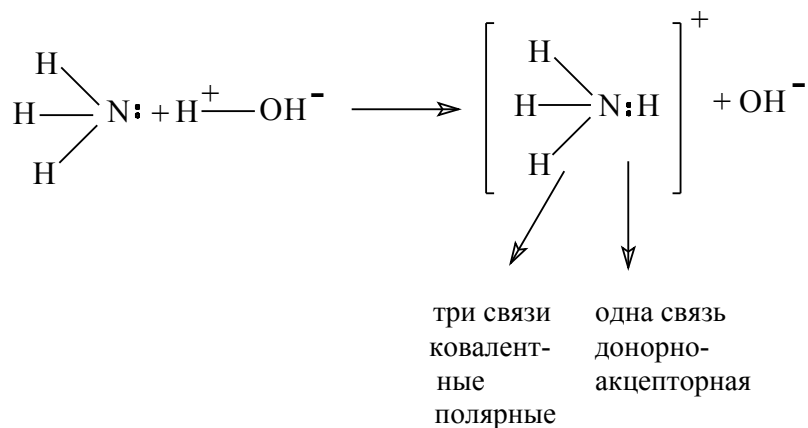
Вопрос 5.1.8 Какие соединения образует азот с водородом? Объясните химические связи в этих соединениях.



и форму тригональной пирамиды с длиной связи N — H 0,1015 нм и углом связи HNH 107,3°. Связь N — H полярна, так как электроны оттянуты к более электроотрицательному атому азота. Атомы водорода поляризованы положительно и между ними существует электростатическое отталкивание, увеличивающее угол связи от 90° до 107,3°. Направленность связи в молекуле NH₃ можно объяснить sp³ гибридизацией, при которой осуществляется тетраэдрическое распределение орбиталей.

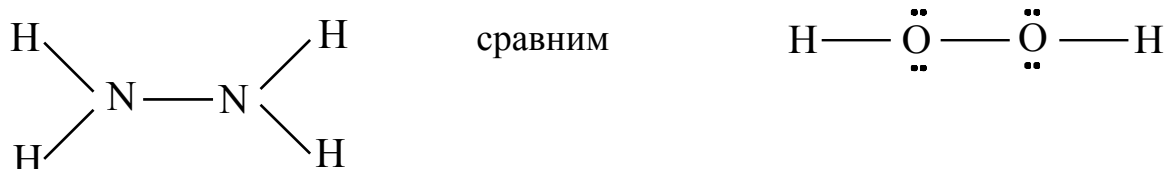
Валентные электроны атома азота находятся на четырех sp³-гибридных орбиталях. Три из них заняты по одному электрону и образуют связи с атомами водорода. Четвертая орбиталь занята двумя s-электронами, не образующими химической связи. Наличие этих электронов, не участвующих в образовании химической связи, и обуславливает дипольный момент молекулы (1, 46 D). Электронное облако неподеленной пары электронов так ориентировано в пространстве, что молекула NH₃ должна быть хорошим донором электронной пары. Это и проявляется в образовании иона аммония NH₄⁺. Таким образом, азот в ионе NH₄⁺ четырехвалентен, а сам ион имеет тетраэдрическую структуру. Все четыре связи равноценны – электронная плотность равномерно распределена между ними.

Ион аммония образуется в реакциях с веществами, содержащими ион водорода, например, при растворении аммиака в воде образуется катион аммония за счет присоединения иона H⁺ из воды по донорно-акцепторному механизму:

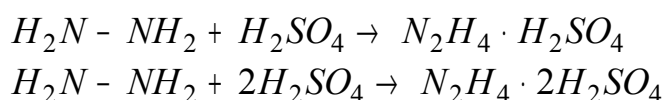


Все связи энергетически равноценны. Степень окисления азота в катионе аммония минус 3. Раствор аммиака проявляет слабощелочные свойства.

Гидразин N_2H_4 . Можно рассматривать как азотный аналог перекиси водорода:



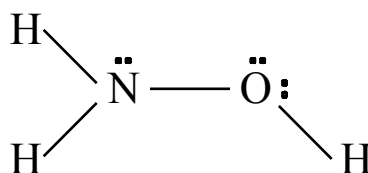
Атомы азота в гидразине сохраняют свою неподеленную пару, поэтому гидразин тоже может быть донором электронов в химических реакциях, образуя продукты присоединения по донорно-акцепторному механизму:



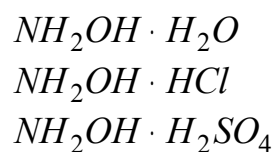
Связи NH в молекуле гидразина и сама молекула N_2H_4 полярна ($\mu = 1,85D$).

Гидроксилами NH_2OH . По составу и структуре занимает промежуточное положение между гидразином и перекисью.

Тип гибридизации атомных орбиталей азота как в аммиаке и гидразине sp^3 .



Он также является донором электронов и дает продукты присоединения с водой и кислотами:



Азотистоводородная кислота HN_3 .

Электронографическое исследование структуры привело к формуле:

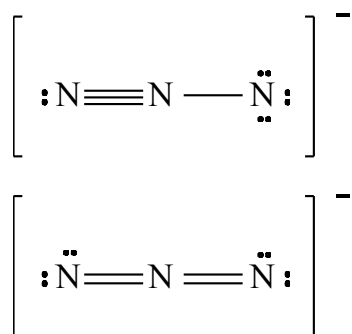


или

В данных вариантах формул знак плюс над символом означает, что электрон отдан, знак минус, что электрон принят. Межатомные расстояния (d) в молекуле равны:

- | | |
|----------------|----------------|
| 1 $N - N$ | $d = 0,140$ нм |
| 2 $N \equiv N$ | $d = 0,110$ нм |
| 3 $N - N$ | $d = 0,120$ нм |

Структуру азид-иона $[N_3]^-$ можно представить такими формулами:

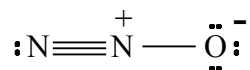


Азотистоводородная кислота по силе подобна уксусной ($K_{\text{дис}} = 3 \cdot 10^{-5}$), является окислителем. Смесь ее с концентрированной HCl растворяет золото и платину. Практическое применение имеют только соли – азиды.

Вопрос 5.1.9 Какие кислородные соединения образует азот?

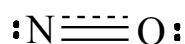
Ответ.

а) N_2O – оксид азота (I)



Молекула полярна ($\mu = 0,17$ D), тип гибридизации sp.

б) NO – оксид азота (II)



Молекула полярна ($\mu = 0,16$ D), кратность связи 2,5, длина связи 0,115 нм

в) NO_2 – оксид азота (IV),

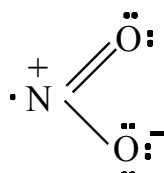
Молекула парамагнитна, так как имеется

диоксид

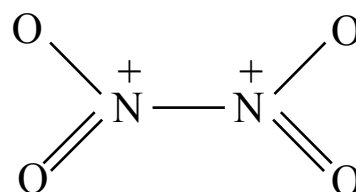
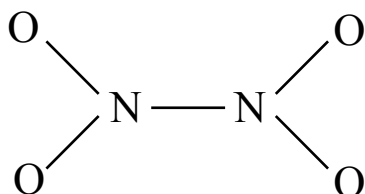
один неспаренный электрон. Угол связи

132°.

Электронная структура может быть выражена следующим образом:



Молекулы NO_2 в парах димеризованы (частично) за счет неспаренного электрона. Димер имеет следующее строение:

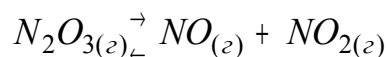


Длина связи $\text{N} \text{---} \text{N}$ 0,164 нм, угол связи $\text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O}$ 126°.

з) N_2O_3 – оксид азота (III)

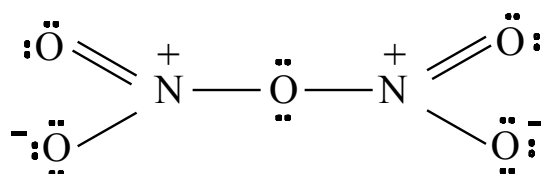
Существует в твердом состоянии при низких температурах.

В жидком состоянии и в виде пара он диссоциирует:



д) N_2O_5 – оксид азота (V). Тип гибридизации атома азота sp^2 ; в этом оксиде атом азота четырехвалентен, один из электронов каждого атома азота отдан кислороду.

Молекула N_2O_5 имеет в парах строение:



Вопрос 5.1.10 Какие оксиды образует фосфор при взаимодействии с кислородом? Каковы их свойства и соответствующие им кислоты?

Ответ. Продукты взаимодействия фосфора с кислородом в зависимости от условий могут быть различны.

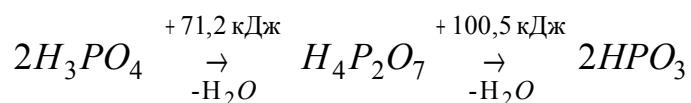
При сгорании фосфора при избытке воздуха или в кислороде получается его высший оксид – фосфорный ангидрид P_2O_5 , белый порошок энергично притягивающий влагу.

Медленное окисление или недостаток воздуха приведет к образованию фосфора (III) P_2O_3 или фосфористого ангидрида, представляющего собой кристаллическое воскообразное вещество.

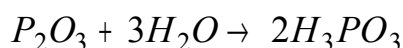
P_2O_5 взаимодействуя с водой дает фосфорные кислоты:



Наиболее богата водой ортофосфорная, при нагревании она постепенно теряет воду, последовательно образуя пиро- и мета- формы.

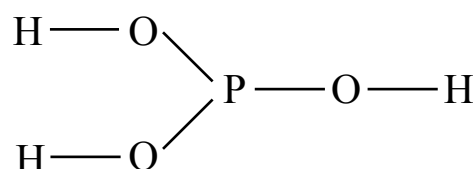
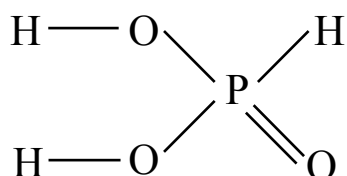


Оксиду трехвалентного фосфора соответствует фосфористая кислота, образующаяся хотя и медленно, но без нагревания:



H_3PO_3 является сильным восстановителем (в большинстве случаев медленно действующим).

Несмотря на наличие в молекуле фосфористой кислоты трех атомов водорода она действует как двухосновная. Строение этой кислоты может быть выражено формулами:



Считается, что первая формула соответствует самой кислоте, а производные кислоты известны для обеих структур.

5.1.11 Как изменяются свойства оксидов и гидроксидов в ряду As – Sb – Bi?

Ответ. Низшие оксиды мышьяка, сурьмы и висмута отвечают общей формуле $\text{Э}_2\text{O}_3$. Они легко образуются при нагревании простых веществ на воздухе, представляют собой твердые вещества белого (As_2O_3 и Sb_2O_3) или желтого (Bi_2O_3) цвета. Оксид мышьяка (III) хорошо растворим в воде, оксиды сурьмы и висмута нерастворимы.

Химические свойства гидроксидов в ряду $\text{As}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$ изменяются закономерно: все они амфотерны, у $\text{As}(\text{OH})_3$ преобладает кислотный характер, у $\text{Sb}(\text{OH})_3$ – основной, у $\text{Bi}(\text{OH})_3$ более ярко выражен основной характер. Это проявляется в том, что растворяется $\text{Bi}(\text{OH})_3$ незначительно даже в концентрированных растворах сильных щелочей.

Высшим оксидам мышьяка и сурьмы As_2O_5 и Sb_2O_5 соответствуют кислоты: мышьяковая и метасурьмяная - H_3AsO_4^- и $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Их соли, как и многие фосфаты, бесцветны и труднорастворимы в воде.

Для висмута (V) характерны соли висмутаты. Их состав выражают чаще в виде метаформы NaBiO_3 . Они являются сильными окислителями. Если окислительные свойства соединений As (V) и Sb (V) проявляются только в кислой среде, производные Bi (V) являются окислителями даже в щелочной среде.

5.2 Задачи и упражнения

5.2.1 С точки зрения принципа Ле-Шателье рассмотрите влияние температуры и давления на равновесие системы:



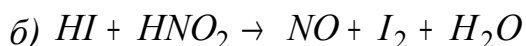
Ответ. Принцип Ле-Шателье: Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия сдвигается в сторону процессов, противодействующих оказанному воздействию.

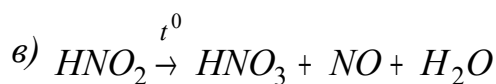
Увеличение давления усиливает скорость процесса, протекающего с уменьшением объема.

Повышение температуры ускоряет эндотермический процесс.

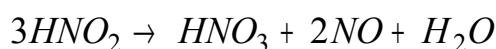
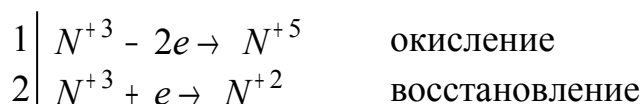
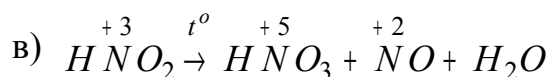
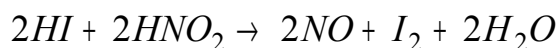
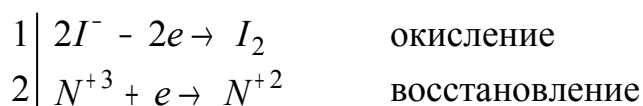
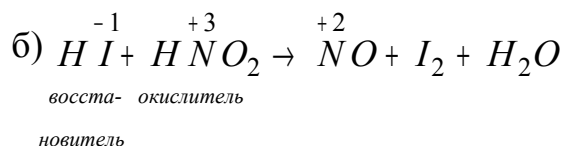
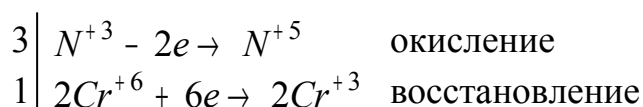
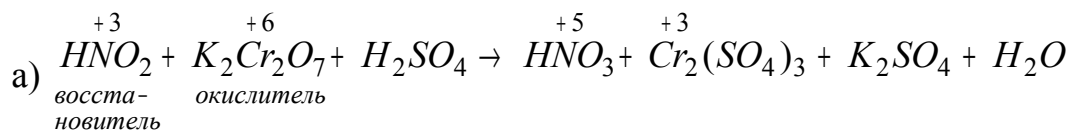
В данной системе повышение давления сместит равновесие вправо, повышение температуры – влево.

5.2.2 Какие свойства может проявить азотистая кислота? Рассмотрите на данных реакциях:





Решение

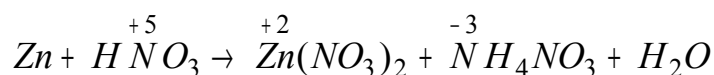


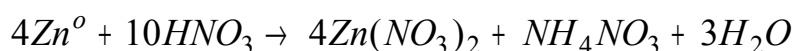
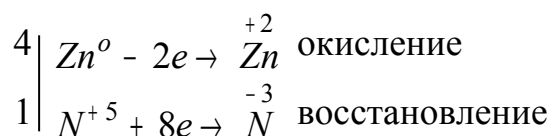
При нагревании HNO_2 диспропорционирует, то есть часть молекул окисляется, часть восстанавливается.

5.2.3 Сколько мл азотной кислоты с массовой долей HNO_3 в растворе 9 % ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для растворения 2,6 г цинка до полного восстановления HNO_3 ?

Решение

Запишем уравнение реакции цинка с азотной кислотой, учитывая, что полным восстановлением можно считать образование NH_3 .





$$A(\text{Zn}) = 65,38 \text{ г/моль}; \quad M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ г/моль}$$

1) Найдем $m(\text{HNO}_3)$, необходимую для растворения 2,6 г Zn.

Как видим из уравнения реакции на $4 \cdot M(\text{Zn})$ требуется $10 M(\text{HNO}_3)$, значит, можем составить пропорцию:

$$\begin{array}{l}
 4 \cdot 65,38 - 10 \cdot 63,01 \\
 2,6 - m(\text{HNO}_3)
 \end{array}
 \left| \Rightarrow m(\text{HNO}_3) = \frac{2,6 \cdot 10 \cdot 63,01}{4 \cdot 65,38} = 6,26 \text{ г}$$

2) Найдем, в какой массе раствора, имеющего $\omega(\text{HNO}_3) = 9\%$, содержится 6,26 г азотной кислоты:

100 г раствора содержат 9 г HNO_3

m г раствора содержит 6,26 г

$$m(\text{раствора}) = \frac{100 \cdot 6,26}{9} = 69,56 \text{ г}$$

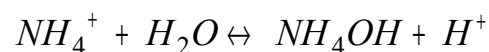
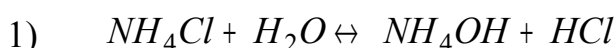
3) Найти объем раствора HNO_3 , если его масса равна 69,56 г, а $\rho = 1,05$ г/см³.

$$V(\text{раствора}) = \frac{m(\text{раствора})}{\rho}; \quad V(\text{раствора}) = \frac{69,56}{1,05} = 66,24 \text{ мл}$$

5.2.4 Составьте уравнения реакций гидролиза солей: хлорида аммония, нитрата натрия, ацетата аммония. Укажите реакцию среды (рН) растворов. Каким индикатором установить реакцию среды?

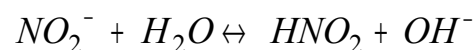
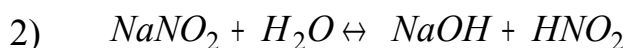
Ответ

Уравнения реакций гидролиза:



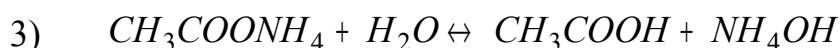
среда кислая, рН < 7

Индикаторы: лакмус – красный, метилоранж – розовый.



среда щелочная, рН > 7

Индикаторы: фенолфталеин – малиновый, лакмус – синий.



Реакция полного гидролиза.

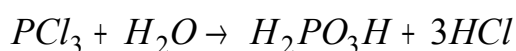
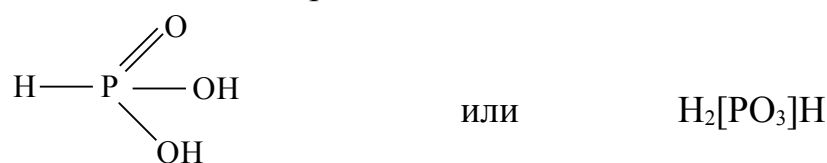
Так как $K_{\text{дисс}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx K_{\text{дисс}}(\text{NH}_4\text{OH})$, то среда близка к нейтральной.

Индикаторы: лакмус – фиолетовый, фенолфталеин – бесцветный.

5.2.5 Как взаимодействует с водой PCl_3 ?

Ответ

PCl_3 при взаимодействии с водой гидролизуеться с образованием фосфористой кислоты H_3PO_3 . Установлено, что эта кислота двухосновна, так как только два атома водорода в ней являются кислотными:



5.2.6 Укажите характер изменения свойств оксидов и гидроксидов подгруппы мышьяка при степени окисления +3.

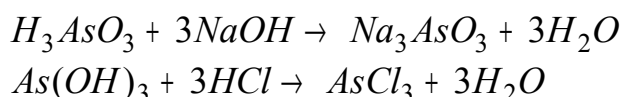
Ответ

	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
I, кДж/моль	966	832	774
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="flex: 1; border-top: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">→</div> </div> <p style="text-align: center;">уменьшение энергии ионизации (I)</p>		
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="flex: 1; border-top: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">→</div> </div> <p style="text-align: center;">усиление металлических свойств</p>		
оксиды амфотерны	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="flex: 1; border-top: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">→</div> </div> <p style="text-align: center;">кислотные свойства ослабевают усиливаются основные свойства</p>		
	амфотерен преобладают кислотные свойства	амфотерен с преобладанием основных свойств	основной характер оксида

Аналогично изменяются свойства в ряду гидроксидов:

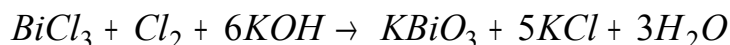
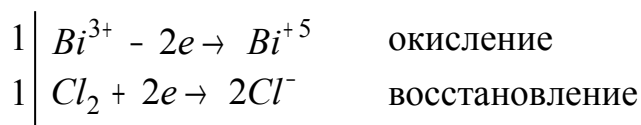
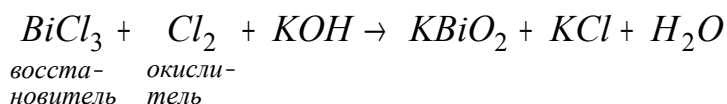
As(OH) ₃	Sb(OH) ₃	Bi(OH) ₃
H ₃ AsO ₃	в воде не растворимы	
мышьяковистая кислота	амфотерный гидроксид	основной гидроксид

As(OH)₃ – амфотерный гидроксид с преобладанием кислотных свойств. Взаимодействует с кислотами и щелочами:



5.2.7 Покажите в реакции восстановительные свойства соединения *Bi* (III).

Ответ



5.2.8 В воде объемом 10л растворен аммиак объемом 2000л (н.у.). Чему равна массовая доля аммиака в этом растворе?

Решение

1) Найдем массу аммиака объемом 2000 л, зная, что 1 моль любого газа при н.у. занимает объем 22,4 л, а $M(NH_3) = 17,03$ г/моль:

$$m(NH_3) = \frac{17,03 \text{ г/моль} \cdot 2000 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1520,54 \text{ г}$$

2) Масса раствора равна сумме масс аммиака и воды (для воды можно принять $\rho = 1,0$ г/см³).

$$m(\text{раствора}) = m(NH_3) + m(H_2O) = 1520,54 + 10000 = 11520,54 \text{ г}$$

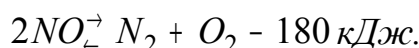
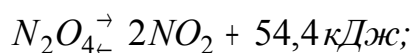
3) Вычислим массовую долю аммиака в растворе:

$$\omega(NH_3) = \frac{m(NH_3) \cdot 100}{m(\text{раствора})}, \%$$

$$\omega(NH_3) = \frac{1520,54 \cdot 100}{11520,54} = 13,20 \%$$

Ответ: массовая доля аммиака в растворе 13,20%.

5.2.9 Как влияет а) изменение давления, б) изменение температуры на равновесие в системах:



Ответ

а) Повышение давления в системе смещает равновесие в сторону меньших объемов. Значит, при повышении давления равновесие первой реакции сместится влево, а второй – не уменьшится.

б) Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, поэтому в первой реакции равновесие сместится влево, во второй – вправо.

5.2.10 Найдите степень диссоциации HNO_2 и значение pH в ее растворе, если $C(HNO_2) = 0,1$ моль/л, $K_d(HNO_2) = 5,1 \cdot 10^{-4}$.

Решение

- 1) Так как кислота HNO_2 слабая, применим закон разведения Оствальда $K_d = \alpha^2 \cdot C$:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{5,1 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{51 \cdot 10^{-4}} = 7,1 \cdot 10^{-2} = 0,071 \text{ или } 7,1 \%$$

- 2) Зная степень диссоциации, вычислим концентрацию ионов H^+ в растворе азотистой кислоты:

$$C(H^+) = C(HNO_2) \cdot \alpha$$

$$C(H^+) = 0,1 \cdot 0,071 = 0,0071 \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg C(H^+)$$

$$pH = -\lg 0,0071 = -\lg 7,1 \cdot 10^{-3} = -(\lg 7,1 + \lg 10^{-3}) = -(0,8451 - 3) = 3 - 0,845 = 2,155$$

Ответ: $pH=2,20$.

5.3 Задания для самостоятельной работы

5.3.1 Почему из двух молекул NH_3 и PH_3 , имеющих сходную структуру и неподеленные пары электронов у центрального атома, свойства лиганда более характерны для NH_3 ?

5.3.2 Сравните электронные структуры молекул двух веществ: аммиака NH_3 и гидразина N_2H_4 . Укажите тип гибридизации. Почему дипольный момент N_2H_4 больше дипольного момента NH_3 ?

5.3.3 Какая из двух частиц NCl_3 или NO_3^- имеет пространственную структуру аммиака? Какая это структура?

5.3.4 Почему в ряду соединений PF_3 , PCl_3 , PBr_3 , PI_3 уменьшается дипольный момент молекул?

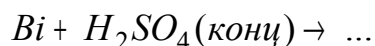
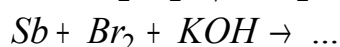
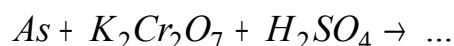
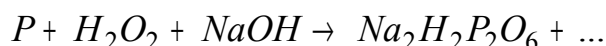
5.3.5 Какой тип гибридизации молекул PCl_5 , PBr_5 , PI_5 ?

5.3.6 Приведите формулы оксидов мышьяка и сурьмы. Как изменяются основные свойства оксидов с изменением степени окисления элемента?

5.3.7 Напишите уравнение реакции получения азота путем восстановления железом калийной селитры.

5.3.8 Покажите характер изменения металлических свойств простых веществ в ряду фосфор-мышьяк-сурьма-висмут на примере взаимодействия этих веществ с азотной кислотой, концентрированной и разбавленной.

5.3.9 Закончите уравнения реакций:

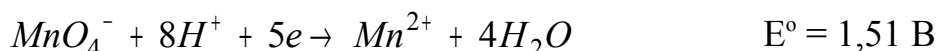
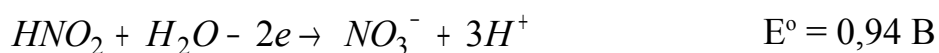


5.3.10 Вычислите степень гидролиза нитрата аммония в его 0,1 М растворе.

5.3.11 Стандартный ОВ-потенциал полуреакции

$2NO_3^- + 4H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O + 2NO_2$ составляет 0,8 В. Как изменится потенциал с увеличением концентрации азотной кислоты? Как это скажется на окислительной способности азотной кислоты?

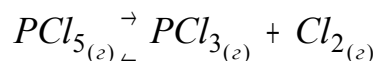
5.3.12 Учитывая нижеприведенные ОВ-потенциалы, объясните какую роль будет играть азотистая кислота в реакциях с иодид- и пермагнат-ионами:



5.3.13 Что собой представляют нитриды внедрения? Какими они обладают свойствами?

5.3.14 Вычислите объем раствора азотной кислоты с массовой долей 20 % ($\rho = 1,115 \text{ г/см}^3$), необходимый для растворения 26,0 г цинка, если восстановление азотной кислоты происходит до NO .

5.3.15 Вычислите степень термической диссоциации пентахлорида фосфора при температуре 200 °С и давлении 1 атм, если константа равновесия



$$Kp = 8,6 \cdot 10^{-2}$$

5.3.16 Составьте электронные формулы сурьмы и висмута. Какие подуровни внешнего слоя заняты спаренными электронами?

5.3.17 Приведите формулы всех оксидов сурьмы и висмута. Какой из них является сильным окислителем? Составьте уравнение его термического разложения.

5.3.18 Составьте формулы бинарных соединений цинка с азотом, фосфором и мышьяком. В каком из них связь наименее полярна?

5.3.19 Сколько граммов азотной кислоты содержится в 2 л ее 0,5 М раствора?

5.3.20 В системе $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ равновесные концентрации компонентов равны соответственно 1,25; 1,5 и 3 моль/л. Определите, чему равна исходная концентрация кислорода.

6 p-Элементы IV группы периодической системы

6.1 Вопросы и ответы

Вопрос 6.1.1 Приведите электронные структуры атомов и основные характеристики элементов подгруппы углерода.

Ответ. Некоторые характеристики атомов элементов представлены в таблице 13.

Таблица 13

Элемент	Электронная конфигурация	Потенциал ионизации, эВ	Сродство к электрону, эВ	Электроотрицательность
C	[He] 2s ² 2p ²	11,26	1,24	2,5
Si	[Ne] 3s ² 3p ²	8,15	1,46	1,8
Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	7,88	-	1,7
Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	7,33	-	1,7
Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	7,41	-	1,5

Углерод и кремний – неметаллы, германий – полупроводник, а олово и свинец – металлы.

Тенденция к образованию цепей из одинаковых атомов уменьшается от углерода к свинцу, что можно объяснить уменьшением прочности связи Э-Э. Внешний энергетический уровень атомов элементов подгруппы углерода имеет электронную конфигурацию s²p², причем, два p-электрона, в соответствии с правилом Гунда, не спарены. Для объяснения существования нор-

мальных четырех ковалентных связей необходимо учесть, что атомы переходят в состояние с конфигурацией s^1p^3 (или $s p_x p_y p_z$).

Наличие соединений с низкой степенью окисления указывает на то, что в образовании связи со стороны атома р-элемента могут участвовать менее четырех электронов. Но устойчивые соединения с валентностью II для углерода и кремния неизвестны. Олово и свинец образуют такие соединения, причем, у свинца они преобладают.

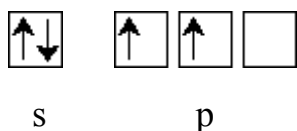
Образование кратных π - связей характерно лишь для углерода, при этом атом может находиться в состояниях sp^3 -, sp^2 - и sp – гибридизации.

Таким образом, при химических взаимодействиях элементы данной подгруппы должны проявлять восстановительные (металлические) свойства для низших степеней окисления и окислительные (неметаллические) свойства в соединениях высших степеней окисления. Физические свойства рассматриваемых элементов (кроме углерода) характеризуют их как металлы.

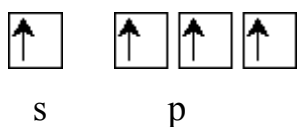
Вопрос 6.1.2 Какие оксиды образуют элементы германий, олово, свинец? Свойства оксидов и гидроксидов олова и свинца.

Ответ. Знание электронной структуры атомов позволяет охарактеризовать и объяснить поведение атомов элементов и свойства их соединений.

На внешнем энергетическом уровне атомов находится по 4 электрона, которые распределяются в орбиталях так:



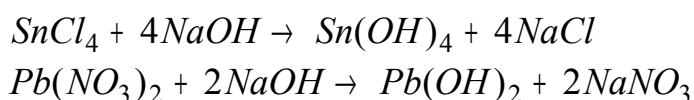
Отсюда видно, что в нормальном состоянии атомы проявляют степень окисления +2. При возбуждении атома один из спаренных s-электронов переходит на p-орбиталь:



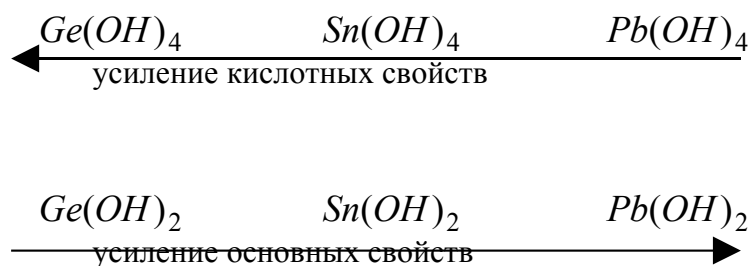
и степень окисления возрастает до +4.

Таким образом, эти элементы проявляют валентность II и IV, образуя два типа оксидов $ЭО$ и $ЭО_2$.

В воде оксиды почти нерастворимы, поэтому их гидроксиды получают действием щелочей на растворы соответствующих солей:



Изменение кислотных и основных свойств можно представить схемами:



Гидроксиды олова и свинца в двух и четырехвалентном состояниях обладают амфотерными свойствами, однако, для низшей валентности более ярко выражены основные свойства, а для высшей – кислотные.

В таблице 14 представлены гидроксиды олова и свинца и их соли.

Таблица 14.

Валентность	Гидроксиды	Примеры солей
II	Sn(OH)_2 - основание амфотерное H_2SnO_2 - оловянистая кислота Pb(OH)_2 - основание амфотерное H_2PbO_2 - свинцовистая кислота	SnCl_2 - хлорид олова Na_2SnO_2 - станнит натрия $\text{Pb(NO}_3)_2$ - нитрат свинца Na_2PbO_2 - плюмбит натрия
IV	Sn(OH)_4 - гидроксид олова, кислотные свойства H_4SnO_4 - ортооловянная кислота H_2SnO_3 - метаоловянная кислота	SnCl_4 - хлорид олова (IV) Na_2SnO_3 - метастаннат натрия
	Pb(OH)_4 - гидроксид свинца, кислотные свойства H_4PbO_4 - ортосвинцовая кислота H_2PbO_3 - метасвинцовая кислота	$\text{Pb(SO}_4)_2$ - сульфат свинца (IV) $\overset{2+}{\text{Pb}}_2 \overset{4+}{\text{PbO}}_4$ - ортоплюмбат свинца $\overset{2+}{\text{Pb}} \overset{4+}{\text{PbO}}_3$ - метаплюмбат свинца (II)

Орто- и метапюмбат свинца являются природными соединениями свинца, их представляют часто как смешанные оксиды Pb_3O_4 и Pb_2O_3 .

Вопрос 6.1.3 Каково строение молекулы CO? Приведите примеры реакций, в которых проявляются восстановительные свойства оксида углерода (II).

Ответ. Рассмотрим распределение электронов по квантовым ячейкам (орбиталям) атомов углерода и кислорода

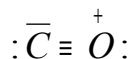
C $2s^1 2p^3$ атом углерода возбужден



O $2s^2 2p^4$ атом кислорода невозбужден



Можно представить, что электрон от атома кислорода перейдет к атому углерода, при этом в образовавшихся ионах C^- и O^+ будет по три неспаренных электрона ($2s^2 2p^3$). Эти электроны (p^3) принимают участие в образовании тройной связи:

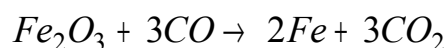


Молекула линейна, полярна ($\mu = 0,12D$).

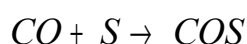
В обычных условиях оксид углерода (II) химически инертен. При высоких температурах и в присутствии катализаторов легко вступает в различные реакции, особенно в реакции присоединения.

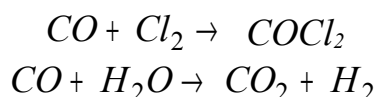
В присутствии смеси оксидов марганца и меди CO окисляется в CO_2 при комнатной температуре, что используется в противогазах, предназначенных для защиты от CO.

Обладая восстановительными свойствами, CO используется для выделения свободных металлов (Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Aq, Sn) из их оксидов при нагревании до 300-1500 °C.



При взаимодействии с серой, галогенами, парами воды оксид углерода (II) так же проявляет восстановительные свойства:





Вопрос 6.1.4 С какими металлами может реагировать оксид углерода (II)? К какому классу соединений относятся продукты реакции? Напишите уравнения реакций взаимодействия с кислотами этих продуктов.

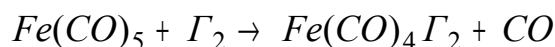
Ответ. Оксид углерода (II) CO может непосредственно реагировать с некоторыми металлами, образуя соединения карбонилы общей формулы $Me_m(CO)_n$. Большинство карбонилы металлов – кристаллические вещества, некоторые – жидкости. Многие нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях, весьма ядовиты, легко летучи, при нагревании распадаются на соответствующий металл и оксид углерода (II).

В молекулах карбонилы между атомом металла и молекулой CO образуется связь за счет пары электронов молекулы CO. При этом электронная оболочка металла заполняется до стабильной оболочки соответствующего инертного газа. Увеличение отрицательного заряда на металле компенсируется участием d-электронов металла в образовании связи Me-C, в результате чего она приобретает частично «полуторный» характер. Такое возможно лишь для переходных металлов, так как они обладают недостроенным d-подуровнем.

Наиболее важны и изучены карбонилы переходных металлов.

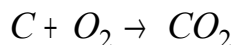
VI группа	$Cr(CO)_6, W(CO)_6, Mo(CO)_6$
VII группа	$Mn_2(CO)_{10}, Re(CO)_{10}$
VIII группа	$Fe(CO)_5, Fe_2(CO)_9, Fe_3(CO)_{13}$ $Co_2(CO)_8, Ni(CO)_4, Os_2(CO)_9$

Карбонилы металлов при действии галогенов образуют карбонилгалогениды:



Вопрос 6.1.5 Как получают диоксид углерода и какими свойствами он обладает? Какова пространственная конфигурация молекулы CO₂?

Ответ. В природе диоксид углерода CO₂ образуется при медленном окислении органических веществ: гниении, тлении, брожении, дыхании. Образуется диоксид углерода при полном сгорании угля:



В промышленности его получают при обжиге известняка CaCO₃ в производстве негашеной извести:



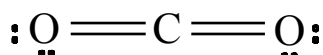
В лабораторных условиях CO_2 получают действием соляной кислоты на мрамор CaCO_3 :



Диоксид углерода – газ без цвета, в 1,5 раза тяжелее воздуха. Содержание его в воздухе около 10 % является опасным для жизни, так как он не поддерживает дыхания. CO_2 под давлением сжижается в бесцветную жидкость, которую хранят в стальных баллонах. При быстром испарении жидкого CO_2 поглощается много тепла, температура понижается до минус $78,0^\circ\text{C}$ и жидкий диоксид углерода превращается в твердую снежоподобную массу. Спрессованный твердый CO_2 называют сухим льдом.

Газообразный диоксид углерода при температуре 0°C и давлении 1 атм растворяется в воде в объемном соотношении 1,7 : 1 (CO_2 : H_2O). При этом взаимодействует с водой, образуя нестойкую угольную кислоту, являющуюся слабым электролитом.

Связь атома углерода с атомом кислорода двойная. При этом σ -связь образуется за счет перекрывания sp -гибридной орбитали атома углерода с $2p$ орбиталью атома кислорода. π -связь образуется за счет перекрывания негибридизированной $2p$ -орбитали атома углерода и $2p$ -орбитали атома кислорода.

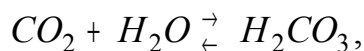


Угол связи $\text{O} - \text{C} - \text{O}$ равен 180° , длина связи $\text{C} - \text{O}$ 0,1 нм.

Связь $\text{C} = \text{O}$ полярна, так как электроны от атома углерода оттянуты к атому кислорода, поэтому кислород поляризован отрицательно, а углерод положительно. Линейная молекула CO_2 неполярна ($\mu = 0$).

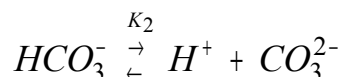
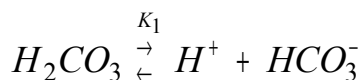
Вопрос 6.1.6 Какое равновесие устанавливается при растворении CO_2 в воде? Как смещается равновесие при добавлении растворов кислот и щелочей?

Ответ. При растворении диоксида углерода в воде устанавливается равновесие:



образовавшаяся угольная кислота очень нестойка, существует только в растворах.

Данное равновесие легко смещается влево при повышении температуры или вправо при добавлении щелочи. Угольная кислота – электролит слабый, распадается на ионы незначительно:



$$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$$

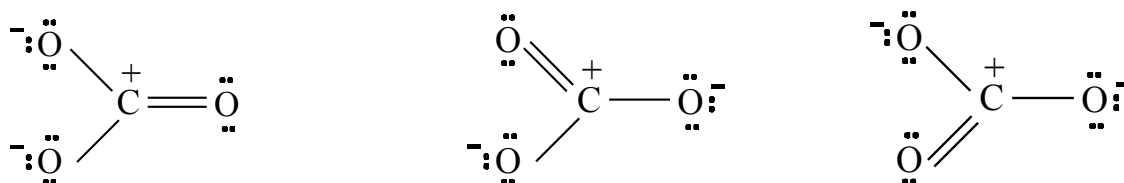
$$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$$

Насыщенный при обычных условиях водный раствор является приблизительно 0,04 М относительно CO_2 и имеет рН 3,7.

Вопрос 6.1.7 Какое строение имеет анион CO_3^{2-} ? Какова растворимость в воде и термическая устойчивость карбонатов и гидрокарбонатов?

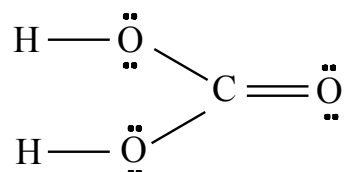
Ответ. Строение молекул угольной кислоты и карбонатов определяется строением аниона CO_3^{2-} .

Строение аниона CO_3^{2-} можно представить в виде трех валентных схем, равноценных друг другу:

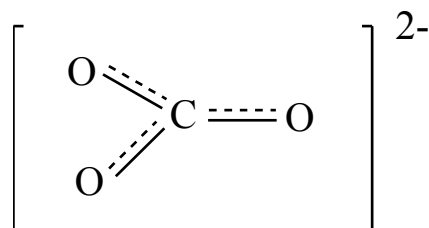


Атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, поэтому все атомы аниона находятся в одной плоскости. Три σ -связи образованы за счет перекрывания sp^2 гибридных орбиталей атома углерода и р-орбиталей атома кислорода. π -связь образована негибридизованной р-орбиталью атома углерода и р-орбиталью атома кислорода. Все связи полярные. Электроны оттянуты к кислороду, поэтому он поляризован отрицательно, а углерод – положительно.

Для молекулы H_2CO_3 допустимо использование структурной формулы:



Можно представить структуру аниона CO_3^{2-} в виде равностороннего треугольника с атомом С в центре и длиной связи С – О равной 0, 129 нм.

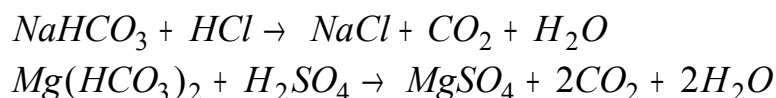


Будучи двухосновной кислотой, H_2CO_3 дает два ряда солей: средние (с анионом CO_3^{2-}) и кислые (с анионом HCO_3^-). Первые называются карбонатами, вторые – гидрокарбонатами. Большинство солей бесцветно.

Из карбонатов наиболее обычных катионов растворимы только соли калия, натрия и аммония.

В противоположность большинству карбонатов все гидрокарбонаты растворимы в воде.

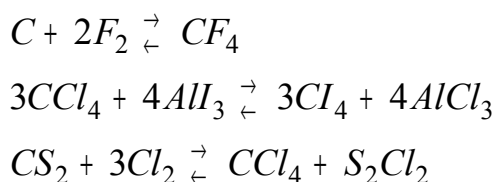
Na_2CO_3 и K_2CO_3 плавятся без разложения, большинство остальных карбонатов при накаливании распадаются на оксид металла и диоксид углерода. При действии сильных кислот карбонаты и гидрокарбонаты легко разлагаются с образованием соли сильной кислоты, диоксида углерода и воды:



Вопрос 6.1.8 Какие свойства характерны для галогенидов р-элементов IV группы?

Ответ. Простейшие галогениды углерода отвечают общей формуле CF_4 .

Непосредственным действием фтора на аморфный углерод получают лишь CF_4 действием фтора на аморфный углерод, а другие галогениды - обменной реакцией или галогенированием соединений углерода:



Для объяснения свойств галогенидов приведем их некоторые константы (таблица 15).

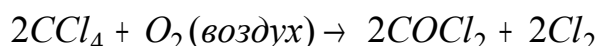
Таблица 15

Константы	CF ₄	CCl ₄	CBr ₄	CI ₄
T _{пл} , °C	-184	-23	94	171
T _{кип} , °C	-128	77	187	возг.
Длина связи С—Г, нм	0,136	0,176	0,194	0,215
Энергия связи С—Г, кДж/моль	487	340	285	214
Δ G ^o , кДж/моль	-888	-61	67	260

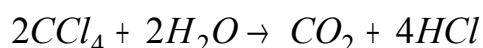
По мере увеличения длины и ослабления прочности связи С—Г в ряду галогенидов устойчивость соединений снижается и возрастает химическая активность.

CF₄ обладает высокой химической и термической устойчивостью. Плохо растворим в воде, не гидролизуеться и не разлагается водными растворами щелочей.

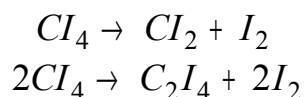
Четыреххлористый углерод CCl₄ в обычных условиях химически инертен, устойчив к действию воздуха, света, концентрированной серной кислоты и других реагентов. На воздухе при температуре выше 250 °C разлагается в присутствии катализаторов (металлы), образуя фосген:



Гидролиз тетрахлорида углерода протекает при обычной температуре в присутствии в качестве катализатора Fe, Al:



CBr₄ и CI₄ – кристаллические вещества. Бромид разлагается водой при 200 °C в запаянной трубе, гидролизуясь до CO₂ и HBr, а иодид наименее устойчив среди галогенидов углерода. Возгоняется уже при температуре 90-100 °C в вакууме, а при более высокой - разлагается:



Вопрос 6.1.9 Чем отличаются химические свойства кремния и его соединений от аналогичных соединений углерода?

Ответ. Углерод и кремний, являясь полными аналогами по положению в периодической таблице элементов, с химической точки зрения значительно отличаются друг от друга.

Кремний, как и углерод образует ковалентные связи; атомы кремния подобно атомам углерода могут соединяться друг с другом, образуя цепи.

В отличие от аналогичных соединений углерода, соединения, содержащие связи $Si-Si$, $Si-H$, $Si-F$ очень реакционноспособны. Это проявляется в легком гидролизе, в термическом разложении, протекающем легче, чем у подобных соединений углерода.

В природных соединениях кремния встречается единственная связь $Si-O$, она исключительно прочная и определяет особый характер химии кремния.

Кремний более электроположительный элемент, чем углерод, а значит обладает большим сродством к таким электроотрицательным элементам, как кислород и фтор и меньшим к водороду.

Вопрос 6.1.10 Как объяснить, что диоксид кремния SiO_2 имеет высокие температуры плавления ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) и кипения ($2200\text{ }^\circ\text{C}$), а диоксид углерода возгоняется уже при минуса $78,5\text{ }^\circ\text{C}$?

Ответ. SiO_2 представляет собой полимер с трехмерной структурой и его плавление должно сопровождаться диссоциацией химических связей с большой затратой энергии. Твердая углекислота образует молекулярные кристаллы.

Кремний не может образовывать двойные связи $C=C$, так как при большом атомном радиусе кремния перекрывание p -орбиталей с образованием π -связей невозможно. Поэтому структура оксида кремния, подобная CO_2 не может существовать. Оксид кремния (VI) имеет макромолекулярную структуру, основанную на повторении связей $Si-O-Si$.

6.2 Задачи и упражнения

6.2.1 Чем объяснить, что фосфин PH_3 кипит при более низкой температуре, чем аммиак NH_3 , а силан SiH_4 при более высокой, чем метан CH_4 ?

Ответ. Молекулы CH_4 , SiH_4 и PH_3 ввиду пространственной структуры неполярны или малополярны, поэтому между молекулами этих веществ возможно лишь дисперсное взаимодействие. Между полярными молекулами аммиака, кроме дисперсионного, возникает ориентационное взаимодействие, приводящее к образованию водородных связей, что и приводит к более высокой температуре кипения.

6.2.2 Как объяснить пространственную структуру тетрагалогенидов углерода?

Ответ. Галогениды углерода общей формулы CG_4 имеют структуру правильного тетраэдра, в вершинах которого находятся атомы галогена, а в центре – атом углерода, имеющий четыре sp^3 гибридных орбитали. Каждая орбиталь углерода перекрывается с p -орбиталью атома галогена. Связь $C-G$ полярна, при этом электроны оттянуты к атому галогена и атом углерода ста-

новится положительно поляризованным, а атом галогена – отрицательно. Молекула $\text{C}\Gamma_4$, имеющая симметричное строение, является неполярной ($\mu = 0$).

6.2.3 Какая из солей в большей степени подвергается гидролизу:

- SnCl_2 или SnCl_4 ?

- PbCl_2 , SnCl_2 или GeCl_2 ?

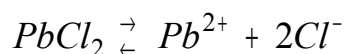
Ответ. Соли образованы анионами сильной кислоты (HCl) и катионами слабого основания, но катион Sn^{2+} проявляет более выраженные основные свойства, чем Sn^{4+} , что и является причиной более сильного гидролиза соли SnCl_4 . Если сравнить гидролиз солей катионов Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , то усиление гидролиза наблюдается от солей свинца до солей германия. Если соли двухвалентного свинца гидролизуются незначительно, то производные двухвалентного германия в разбавленных растворах разлагаются водой почти нацело. Соли Sn^{2+} занимают промежуточное положение.

6.2.4 Вычислите $PP(\text{PbCl}_2)$, если растворимость его равна $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Решение. Произведение растворимости – это произведение концентраций ионов в насыщенном растворе труднорастворимого электролита.

$$PP(\text{PbCl}_2) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{Cl}^-)$$

В насыщенном растворе над осадком PbCl_2 имеет место равновесие:



Если растворимость соли равна x , то $C(\text{Pb}^{2+})$ в насыщенном растворе равна x , а $C(\text{Cl}^-) = 2x$,

$$\text{тогда } PP(\text{PbCl}_2) = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

Так как растворимость PbCl_2 известна ($3,9 \cdot 10^{-2}$), то

$$PP(\text{PbCl}_2) = 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot (2 \cdot 3,9 \cdot 10^{-2})^2 = 237,3 \cdot 10^{-6} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

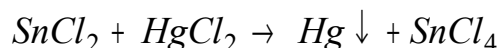
$$\text{Ответ: } PP(\text{PbCl}_2) = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

6.2.5 Дихлориды олова и ртути (масса смеси 30 г) растворили в воде и слегка подкислили. После продолжительного перемешивания образовалось 10 г осадка. Какова массовая доля дихлорида олова в исходной смеси?

Решение.

Так как в задаче не указан состав осадка, образовавшегося после завершения реакции, то следует рассмотреть два возможных случая:

а) при избытке SnCl_2 реакция пройдет по схеме:



В осадке образуется металлическая ртуть, а тетрахлорид олова будет в растворе. Расчет ведется по веществу, взятому с недостатком. Составим, исходя из уравнения реакции, пропорцию:

$$\left| \begin{array}{l} M(\text{HgCl}_2) - A(\text{Hg}) \\ m(\text{HgCl}_2) - m(\text{Hg}) \end{array} \right.$$

Найдем в таблице молярные массы веществ

$$M(\text{HgCl}_2) = 271,50 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Hg}) = 200,59 \text{ г/моль}$$

Пропорцию запишем в числах и вычислим массу дихлорида ртути в смеси:

$$\left| \begin{array}{l} 271,50 - 200,59 \\ m(\text{HgCl}_2) - 10 \end{array} \right. \quad m(\text{HgCl}_2) = \frac{271,50 \cdot 10}{200,59} = 13,54 \text{ г}$$

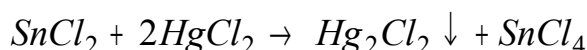
Зная массу HgCl_2 , найдем массу SnCl_2 :

$$M(\text{SnCl}_2) = m(\text{смеси}) - m(\text{HgCl}_2) = 30 \text{ г} - 13,54 \text{ г} = 16,46 \text{ г}$$

что составляет:

$$\omega(\text{SnCl}_2) = \frac{16,46}{30,0} \cdot 100 = 54,87 \%$$

б) при избытке HgCl_2 механизм реакции будет следующий:



В этом случае расчет ведем по хлориду олова, составив пропорцию:

$$\left| \begin{array}{l} M(\text{SnCl}_2) - M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \\ m(\text{SnCl}_2) - m(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \end{array} \right.$$

Найдем в таблицах [16] молярные массы:

$$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 472,09 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{SnCl}_2) = 189,60 \text{ г/моль}$$

Вычислим $m(\text{SnCl}_2)$ из пропорции:

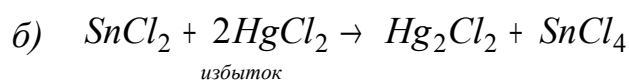
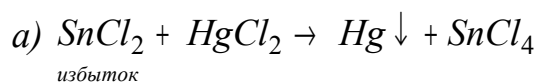
$$\left| \begin{array}{l} 189,60 - 472,09 \\ m(\text{SnCl}_2) - 10 \end{array} \right. \Rightarrow m(\text{SnCl}_2) = \frac{189,60 \cdot 10}{472,09} = 4,02 \text{ г}$$

Массовая доля соли SnCl_2 в смеси в этом случае будет составлять:

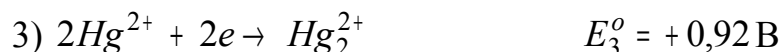
$$\omega(\text{SnCl}_2) = \frac{4,02}{30} \cdot 100 = 13,39\%$$

Ответы: а) 54,87 %; б) 13,39 %.

6.2.6 Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих ионов, обоснуйте верность принятых в предыдущей задаче (6.3.4) механизмов реакций:



Ответ. В таблицах стандартных ОВ-потенциалов [16] найдем значения E° для ионов, участвующих в реакциях:



При протекании реакций по механизму а) имеют место полуреакции 1) и 2), а в случае механизма б) – полуреакции 1) и 3).

При соизмеримых концентрациях восстановителя (SnCl_2) и окислителя (HgCl_2) вероятнее механизм б), так как разность E° полуреакции в этом случае выше. При изменении соотношения концентраций SnCl_2 и HgCl_2 механизм реакции может измениться, так как E° зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм вещества. Для полуреакций 1), 2) и 3) эта зависимость в соответствии с уравнением Нернста будет следующей:

$$E_1 = 0,15 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{C(\text{Sn}^{4+})}{C(\text{Sn}^{2+})}$$

$$E_2 = 0,85 + \frac{0,0591}{2} \lg C(\text{Hg}^{2+})$$

$$E_3 = 0,92 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{C(\text{Hg}^{2+})^2}{C(\text{Hg}_2^{2+})}$$

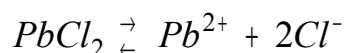
Таким образом, при избытке SnCl_2 , то есть избытке восстановителя (Sn^{2+}), значение потенциала E_1 уменьшается, разность потенциалов полуреакций 1) и 2) может превысить разность ($E_2^0 - E_1^0$) и реакция пойдет по схеме а).

При избытке окислителя (Hg^{2+}) в соответствии с выражением E_3 значение этого потенциала увеличивается, что приведет также к увеличению разности потенциалов по сравнению с разностью ($E_3^0 - E_1^0$) и к увеличению вероятности механизма б).

6.2.7 Сколько граммов PbCl_2 можно растворить в 5,0 л воды при 25 °С, если при этой температуре $\text{PP}(\text{PbCl}_2) = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

Запишем выражение произведения растворимости хлорида свинца:



Обозначим растворимость вещества через x . Учитывая, что растворившаяся часть PbCl_2 определяет концентрацию ионов в растворе, получим

$$C(\text{Pb}^{2+}) = x;$$

$$C(\text{Cl}^-) = 2x;$$

тогда

$$\text{PP}(\text{PbCl}_2) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{Cl}^-) = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

$$x^3 = \frac{\text{PP}}{4} \Rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}}{4}}$$

Подставим в последнее выражение значение PP и найдем x .

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{17 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,62 \cdot 10^{-2}$$

Т.о. растворимость вещества PbCl_2 равна $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Растворимость в г/л (S) получим, если величину $1,62 \cdot 10^{-2}$ умножим на молярную массу хлорида свинца.

$$M(\text{PbCl}_2) = 278,12 \text{ г/моль}$$

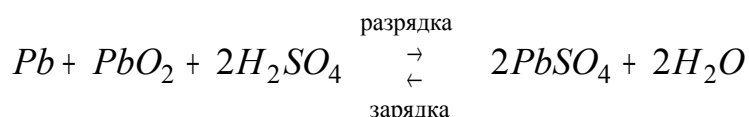
$$S(\text{PbCl}_2) = 1,62 \cdot 10^{-2} \cdot 272,12 = 451 \cdot 10^{-2} = 4,51 \text{ г/л}$$

Растворимость вещества PbCl_2 в 5 л воды составит $4,51 \text{ г/л} \cdot 5 \text{ л} = 22,53 \text{ г}$.

Ответ: в 5 л воды можно растворить 22,53 г PbCl_2 .

6.2.8 Вычислите массу Pb и PbO_2 , расходуемых при разрядке свинцового аккумулятора для получения 13,4 А·ч электричества.

Решение. Химические процессы, происходящие в аккумуляторе, выражаются уравнением:



По закону Фарадея масса веществ, выделяемых или вступающих в реакцию определяется по формуле:

$$m(X) = \frac{Q \cdot M(X)}{n \cdot F},$$

где Q - количество электричества, А·ч;

$M(X)$ – молярная масса вещества, разряжающегося на электроде, г/моль;

n – число электронов, принятых или отданных частицей при разряде на электродах;

F – число Фарадея, равное 26,8 А·ч/моль.

Молярные массы Pb и PbO_2 равны:

$$M(\text{Pb}) = 207,21 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{PbO}_2) = 239,21 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{Pb}) = 2 \quad ; \quad n(\text{PbO}_2) = 2$$

Вычисляем массы свинца и диоксида свинца.

$$m(\text{Pb}) = \frac{13,4 \cdot 207,21}{2 \cdot 26,82} = 51,8 \text{ г},$$

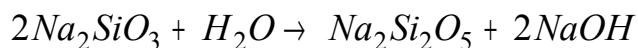
$$m(\text{PbO}_2) = \frac{13,4 \cdot 239,21}{2 \cdot 26,82} = 59,8 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{Pb}) = 51,8 \text{ г}$

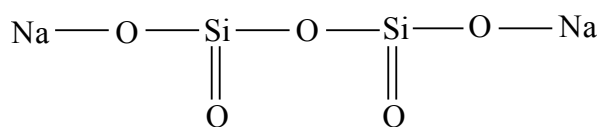
$$m(\text{PbO}_2) = 59,8 \text{ г.}$$

6.2.9 Какой продукт реакции получится при гидролизе метасиликата натрия Na_2SiO_3 ? Какова графическая формула этого соединения?

Ответ. Продуктом гидролиза метасиликата натрия является двуметасиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$:



Графическая формула:



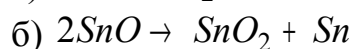
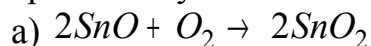
6.3 Задания для самостоятельной работы

6.3.1 Почему свинец, стоящий в ряду напряжений левее водорода, практически не растворяется в таких разбавленных сильных кислотах, как соляная, бромоводородная, серная?

6.3.2 В виде каких аллотропных модификаций существуют углерод и олово?

6.3.3 Чем объясняется высокая прочность и полимерный характер оксида кремния (IV) в сравнении с мономерным характером оксида углерода (IV)?

6.3.4 При каких условиях возможна каждая из приведенных реакций?



6.3.5 Объясните, почему углерод не образует комплексных соединений подобных тем, что образуют кремний и германий (например, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$; $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$).

6.3.6 Какая кислота более сильная – H_2SiF_6 или H_2SiO_3 ?

6.3.7 Используя термодинамические параметры докажите, что термодинамически невозможная в стандартных условиях реакция ($\Delta Q_{298}^\circ = 65,95$ кДж/моль) $\text{C}(\text{T}) + 2\text{S}(\text{T}) \rightarrow \text{CS}_2(\text{Г})$, идет при высокой (1000 °С) температуре.

$$\Delta H^\circ(\text{CS}_2) = 115,3 \text{ кДж/моль}$$

$$S^\circ(\text{CТ}) = 5,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$S^{\circ}(\text{Cт}) = 31,88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

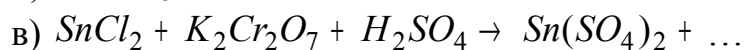
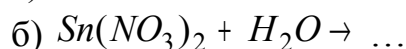
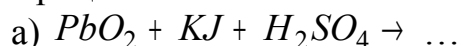
$$S^{\circ}(\text{CS}_2 \text{ г}) = 289,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

6.3.8 Как относится кремний к кислотам и щелочам?

6.3.9 Каковы структура и свойства кремниевых кислот?

6.3.10 Как гидролизуются соли Sn(II) и Pb(II)? Приведите примеры соответствующих реакций.

6.3.11 Напишите уравнения реакций, подберите коэффициенты, укажите, какие из процессов являются окислительно-восстановительными:



6.3.12 Какими формулами можно представить следующие вещества:

- карбоксид;

- карбодиоксид;

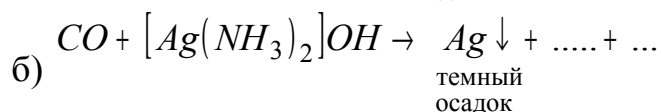
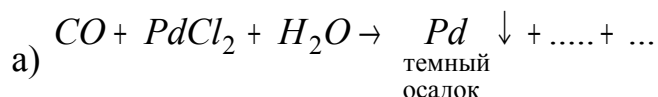
- карбамид?

6.3.13 Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме: углерод \rightarrow диоксид углерода \rightarrow карбамид \rightarrow карбонат аммония $\xrightarrow{t^{\circ}}$...

6.3.14 Определите массовую долю (ω , %) примесей в образце карбида кальция CaC_2 , если при полном разложении образца водой из 1,8 кг технического карбида кальция образовалось 560,0 л ацетилена C_2H_2 (н.у.).

6.3.15 Сколько г диоксида свинца PbO_2 вступает в реакцию с 0,15 л раствора хромита калия (концентрация 0,2 н) в щелочной среде?

6.3.16 Для обнаружения оксида углерода (II) пользуются его способностью восстанавливать металлы. Закончить уравнения следующих реакций:



6.3.17 Напишите уравнения реакции гидролиза ортосиликата кальция Ca_2SiO_4 ; продуктом гидролиза является метасиликат кальция.

6.3.18 Закончите уравнения реакций и назовите все продукты реакций:

- а) $Mg + Si \rightarrow$
- б) $Mg_2Si + HCl \rightarrow$
- в) $SiH_4 + O_2 \rightarrow$
- г) $SiO_2 + F_2 \rightarrow$
- д) $H_2F_2 + SiF_4 \rightarrow$

6.3.19 В каких из приведенных реакций оксиды свинца проявляют окислительные свойства? Закончите уравнения реакций.

- а) $KI + Pb_3O_4 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + \dots$
- б) $PbO + 2NaOH \rightarrow \dots$
- в) $HCl + PbO_2 \rightarrow Cl_2 + \dots$
- г) $MnSO_4 + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HMnO_4 + PbSO_4 + \dots$

6.3.20 Какие окислительно – восстановительные процессы происходят при разрядке и зарядке свинцового аккумулятора? Ответ мотивируйте составлением уравнений соответствующих реакций.

7 р-Элементы III группы периодической системы

7.1 Вопросы и ответы

7.1.1 Каковы электронные структуры атомов р-элементов III группы?

Ответ. В таблице 16 приведены электронные структуры атомов и некоторые другие характеристики элементов подгруппы бора.

Таблица 16

Элемент	Электронная конфигурация внешнего слоя	Радиус атома r, нм	Первый потенциал ионизации I, эВ	Сродство электрону E, эВ	Электроотрицательность
B	$2s^2 2p^1$	0,097	8,30	0,33	2,0
Al	$3s^2 3p^1$	0,147	5,98	-	1,5
Ga	$4s^2 4p^1$	0,139	6,00	-	1,6
Jn	$5s^2 5p^1$	0,166	5,79	-	1,7
Tl	$6s^2 6p^1$	0,171	6,11	-	1,4

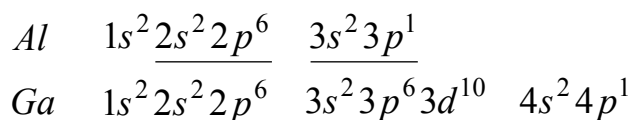
Для элементов подгруппы бора наиболее характерна степень окисления +3.

Атомы Al, Ga, Jn, Tl имеют значительно большие радиусы (сравним r (B) и r (Al) – соответственно 0,097 и 0,147 нм), поэтому они в большей степени проявляют металлические свойства. Al, Ga, Jn, Tl в свободном состоянии типичные металлы. Бор резко отличается от остальных элементов: у него небольшие радиусы атома и иона ($r(\text{B}^{3+})$ 0,020 нм, $r(\text{Al}^{3+})$ 0,057 нм), высокий ионизационный потенциал, высокая температура плавления (у бора 2075, а у Al 660 °C).

Все это характеризует бор как неметалл. В соединениях нельзя провести четкую границу между ионным и ковалентным характером образуемых соединений элементами подгруппы бора.

Вопрос 7.1.2 Чем можно объяснить наблюдаемое нарушение закономерного изменения некоторых свойств при переходе от Al к Ga?

Ответ. Элемент Ga относится к четвертому периоду, что является причиной различия в строении предпоследнего уровня атомов:



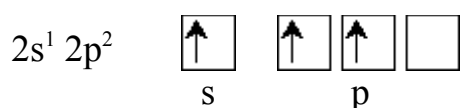
Увеличение числа электронов на предпоследнем уровне (более близком к ядру, чем внешний уровень) приводит к эффекту «стяжения радиуса», результатом чего является незначительное увеличение ионизационного потенциала и электроотрицательности.

Вопрос 7.1.3. Какова ковалентность бора и его аналогов в нормальном и возбужденном состоянии?

Ответ. Валентными электронами являются $2s^2 2p^1$. В невозбужденном состоянии атомы бора имеют один неспаренный электрон, однако, соединения со степенью окисления +1 неустойчивы. Исключение представляет таллий, для которого степень окисления +1 более характерна, чем +3.

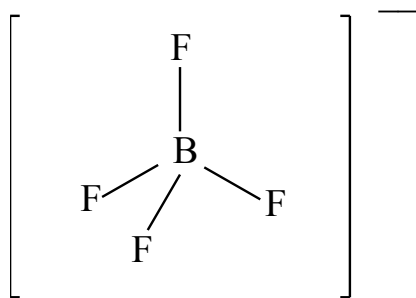
Для элементов этой подгруппы более характерна степень окисления +3. Такие свойства атомы бора и его аналогов проявляют в возбужденном состоянии, при котором один из s-электронов переходит в p-подуровень с затратой незначительной энергии (0,17 кДж/моль в случае бора).

Атом бора в возбужденном состоянии имеет три неспаренных электрона:



При этом ковалентность бора равна трем, например, в соединениях BCl_3 , B_2O_3 , BH_3 . Но бор может образовывать соединения большей ковалентности, чем три. Свободная p-орбиталь атома бора может быть предоставлена атомам, имеющим неподеленные пары электронов на внешнем уровне, тогда образуется связь по донорно-акцепторному механизму.

Например, борофтористоводородная кислота HBF_4 содержит анион $[BF_4]^-$. Это правильный тетраэдр, в центре которого расположен атом бора, находящийся в состоянии sp^3 - гибридизации



В подобных соединениях ковалентность бора равна четырем

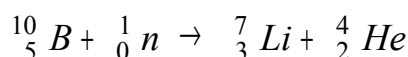
Вопрос 7.1.4 Какие особенности характерны для бора и его соединений?

Ответ. Бор – диагональный аналог кремния (SiH_4 , BF_4^-). Неметаллический характер бора определяется малым радиусом атома. Бор мало активен.

Хотя бор формально проявляет степень окисления + 3 в его оксидах и галогенидах, ион B^{3+} неизвестен. Неизвестен также радиус бора (+3).

Бор связывается ковалентно с неметаллами, а в соединениях с металлами – боридах – он является акцептором электронов, образуя, например, MqB_2 , AlB_3 и др.

Ядра бора легко поглощают нейтроны по реакции:



Это свойство используется для защиты от нейтронов, а в ядерной технологии для замедлителей ядерных процессов.

Связь В — N достаточно прочная в отсутствие влаги (боразол, боразон).

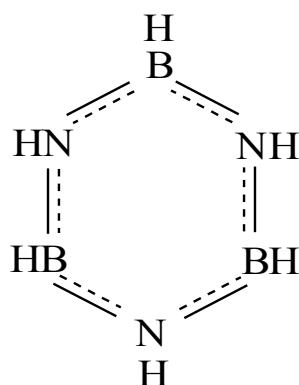
В молекулах полиборных кислот и их солей связь В — О — В прочная.

Бор способен образовывать борорганические соединения (боропсолы, эфиры борной кислоты).

Бор образует с водородом соединения, относящиеся к электронодефицитным, так как в молекулах этих веществ электронов меньше, чем это необходимо для образования двухэлектронных связей.

Вопрос 7.1.5. Чем объяснить сходство в структуре и физических свойствах боразола и бензола?

Ответ. Боразол (неорганический бензол) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ по структуре и некоторым свойствам сходен с бензолом. Молекулы этих веществ изоэлектронны.



Молекула боразола имеет форму правильного плоского шестиугольника. В ней имеется шесть σ -связей, образованных за счет перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей атомов бора и азота.

Дополнительная π -связь делокализована (показана пунктиром). Она образуется по донорно-акцепторному механизму. Наличие этой связи объясняет уменьшение межъядерного расстояния (B — N) в боразоле до 0,144 нм, по сравнению с нормальной длиной связи B — N равной 0,158 нм. В бензоле длина C — C связи равна 0,140 нм. В молекуле боразола также как и в бензоле имеется шесть σ -связей, но три из них B — H, а три N — H. Молекулы боразола и бензола изоэлектронны.

Некоторые физические свойства боразола и бензола приведены в таблице 17.

Таблица 17

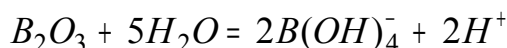
	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, г/см^3$	M_r	Цвет
$B_3N_3H_6$	-58,0	63	0,86	81	бесцвет.
C_6H_6	5,5	80	0,88	78	бесцвет.

Вопрос 7.1.6 Как объяснить кислотные свойства борной кислоты, не прибегая к диссоциации молекул, а используя способность бора образовывать комплексные соединения?

Ответ. Борная кислота, простейшая формула которой H_3BO_3 , образуется при действии на оксид B_2O_3 воды. Это очень слабая одноосновная кислота. Можно объяснить одноосновность этой кислоты тем, что в растворе она существует в виде HBO_2 , однако ни ионов BO_2^- , ни молекул HBO_2 не обнаружено.

Бор в степени окисления +3 является хорошим комплексообразователем с координационным числом 4. Поэтому, можно предположить, что H_3BO_3 , подвергаясь гидратации в растворах, образует соединение состава H_5BO_4 . Эта кислота диссоциирует как комплексное соединение $H_5BO_4 \rightleftharpoons H^+ + [B(OH)_4]^-$

Учитывая сказанное, процесс растворения оксида бора в воде и кислый характер раствора объясняются процессом:



Вопрос 7.1.7 Может ли алюминий образовывать комплексные соединения с координационным числом 6?

Ответ. Ионы алюминия в степени 3+ образуют комплексные ионы, при этом внешняя электронная оболочка имеет свободные орбитали: одну 3s-, три 3p- и пять 3d-. В образовании связей участвуют одна 3s-, три 3p- и две 3d-орбитали, то есть всего шесть гибризованных sp^3d^2 -орбиталей. Значит, ион алюминия может иметь координационное число 6.

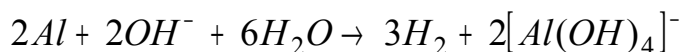
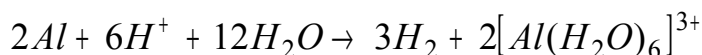
Примеры соединений $[AlF_6]^{3-}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(PO_4)_2]^{3-}$. В щелочном растворе могут существовать ионы состава $[Al(OH)_4]^-$, где координационное число равно 4.

Вопрос 7.1.8 Чем объяснить, что таллий в отличие от алюминия растворяется в воде, хотя его электродный потенциал ($E^\circ(Tl/Tl^{3+}) = 0,72$ В) более положителен по сравнению с электродным потенциалом алюминия ($E^\circ(Al/Al^{3+}) = -1,66$ В)?

Ответ. При взаимодействии таллия с водой образуется не $Tl(OH)_3$, а растворимый гидроксид $TlOH$. Электродный потенциал перехода $Tl - e \rightarrow Tl^+$ равен $-0,34$ В. Одновалентное состояние таллия для него обычно, его соединения напоминают соответствующие соединения щелочных металлов.

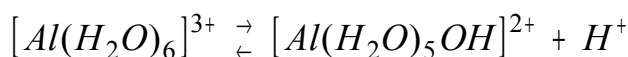
Вопрос 7.1.9 Как можно представить процессы растворения алюминия в кислотах и щелочах, написав продукты реакции в виде комплексных ионов?

Ответ.

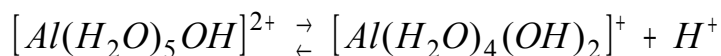


Координационное число алюминия равно 6, когда лигандами являются молекулы воды. В водном растворе, даже в очень кислом, свободные ионы Al^{3+} не существуют из-за гидратации.

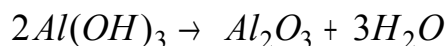
Кислая среда водных растворов солей алюминия, образованных сильными кислотами, объясняется диссоциацией ионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$:



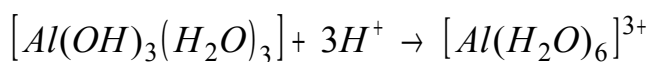
Прибавление щелочи смещает равновесие вправо, усиливая диссоциацию по второй ступени:



Таким образом, осадок постепенно дегидратируясь переходит в $Al(OH)_3$. Нагревание ускоряет этот процесс. При сильном нагревании гидроксид алюминия отщепляет воду и переходит в оксид:



Свежеосажденный $Al(OH)_3$ растворяется в кислотах и щелочах:



Оксид алюминия, не свежеполученный, растворяется медленно и только в концентрированных щелочах при нагревании.



Вопрос 7.1.10 Какие специфические свойства характерны для алюминия и его соединений?

Ответ. Для алюминия характерны прочные связи $Al - O$, поэтому он способен замещать кремний в силикатах.

Алюминий способен легко образовывать с металлами сплавы и интерметаллические соединения.

Ионы алюминия в водных растворах легко гидратируются, образуя разнообразные производные ($Al(OH)_2^+$, $AlOH^{2+}$).

Из водных растворов соли алюминия кристаллизуются с большим количеством воды ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и даже $Al_2(SO_4)_3 \cdot 27H_2O$ при температуре ниже $9,5^\circ C$). Оксид и гидроксид обладают амфотерностью, но с преобладанием основных свойств.

Аллотропических видоизменений у алюминия нет. Алюминий слабо парамагнитен. Алюминий высокой степени чистоты имеет пониженную механическую прочность, но он значительно мягче и пластичнее технического металла.

Алюминий легко образует оксидную пленку. На чистом алюминии сила сцепления оксидной пленки очень велика, поэтому такой металл очень стоек к атмосферной коррозии, в морской воде, в концентрированной азотной кислоте. В присутствии примесей металлов (ртути, натрия, магния, меди и др.) защитное действие оксидной пленки сильно снижается.

Некоторые соединения алюминия легколетучи, например, хлорид, бромид и иодид. Эти соединения в расплаве, парах и некоторых органических растворителях димеризованы с образованием молекул состава Al_2X_6 (X-Cl, Br, I). Данные галогениды сильно гигроскопичны, хорошо растворимы в воде, при этом гидролизуются. Галогениды алюминия являются катализаторами многих органических реакций.

Вопрос 7.1.11 Какими физическими и химическими свойствами обладают Ga, In, Tl?

Ответ. В свободном состоянии галлий, индий и таллий представляют собой серебристо-белые металлы. Их важнейшие константы представлены в таблице 18.

Таблица 18

Элементы	Ga	In	Tl
Плотность, г/см ³	5,9	7,3	11,9
T _{пл} , °C	30	157	304
T _{кип} , °C	2205	2024	1476
Электропроводность (Hg = 1)	2	11	6
Электродный потенциал, В	-0,56	-0,33	-0,34

Твердость галлия близка к твердости свинца, а у индия и таллия ниже.

Галлий не окисляется на воздухе, а индий и таллий медленно на поверхности образуют оксиды. Все три металла легко при накаливании взаимодействуют с кислородом, серой и йодом, а с хлором и бромом – при обычной температуре. Ga, In и Tl по растворимости в кислотах похожи на железо.

По свойствам элементов и их соединений подгруппа галлия похожа на подгруппу германия. Так, для Ge и Ga более устойчива высшая степень окисления, для свинца и таллия – низшая.

Аналогично изменяется характер гидроксидов в рядах Ge-Sn-Pb и Ga-In-Tl. Однако, кислотный характер гидроксидов галлия и его аналогов выражен слабее, чем у соответствующих соединений подгруппы германия.

Вопрос 7.1.12 Чем объясняются окислительные свойства солей Tl(+3), в то время, как соединения других элементов этой подгруппы таких свойств не проявляют?

Ответ. Для таллия наиболее устойчивы соединения, где он одновалентен. Поэтому переход $Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^+$ характеризуется потенциалом +1,28 В, значит окислительные свойства Tl^{3+} выражены достаточно ярко.

7.2 Задачи и упражнения

7.2.1 Укажите координационные числа бора и алюминия в комплексных соединениях, а также число и тип орбиталей при образовании этих связей

Ответ.

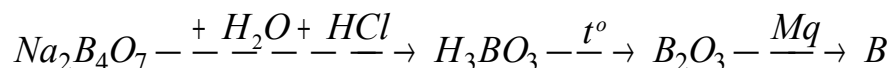
Элемент	Бор	Алюминий	
Координационное число	4	4	6
Число и тип орбиталей	одна 2s три 2p	одна 3s три 3p	одна 3s три 3p две 3d
Тип гибридизации	sp^3	sp^3	sp^3d^2

7.2.2 Какое физическое свойство бора подтверждает его неметаллические свойства?

Ответ. Малая электропроводность, увеличивающаяся с повышением температуры, подтверждает неметаллический характер бора.

7.2.3 Приведите в виде краткой схемы один из способов получения бора.

Ответ.

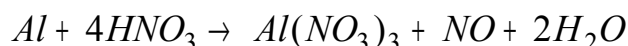


7.2.4 В чем разница между бором и алюминием по отношению к азотной кислоте?

Ответ. Бор растворяется только в концентрированной HNO_3 при нагревании:



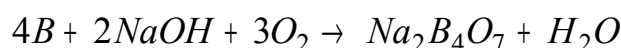
Алюминий растворяется при нагревании в азотной кислоте любой концентрации:



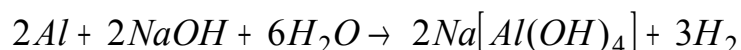
На холоде азотная кислота пассивирует алюминий с образованием оксидной пленки.

7.2.5 Сравните отношения бора и алюминия к щелочам.

Ответ. Бор в растворах щелочей не растворяется, но взаимодействует со щелочами при сплавлении в присутствии окислителей:



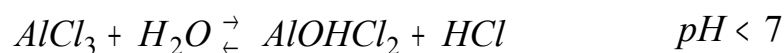
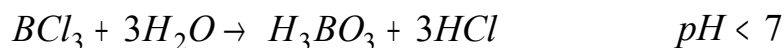
Алюминий растворяется в щелочах, вытесняя водород и образует, в зависимости от концентрации щелочи мета- или орто-алюминаты:



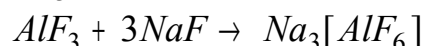
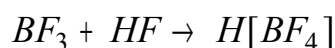
конц.

7.2.6 Какие соединения бора и алюминия очень сходны как по методу получения, так и по химическим свойствам?

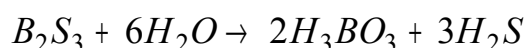
Ответ. Галогениды бора и алюминия образуются при прямом синтезе из элементов. Для галогенидов алюминия используется также реакция алюминия с галогеноводородными кислотами. Эти соединения бора и алюминия склонны к гидролизу:

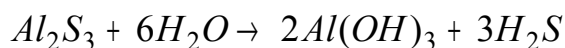


и способны к реакциям присоединения:



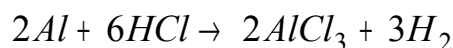
Сульфиды бора и алюминия также получают непосредственным взаимодействием элементов. Они гидролизуются нацело водой:





7.2.7 Сколько г Al необходимо взять для получения 10 л водорода (н.у.) в реакции с соляной кислотой?

Решение. Напишем уравнение реакции:



1) Находим количество вещества водорода в 10 л H_2 :

$$v(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m(H_2)}; \quad V_m(H_2) = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$v(H_2) = \frac{10}{22,4} = 0,446 \text{ моль}$$

2) На основании уравнения реакции найдем количество вещества алюминия, требуемого для выделения 0,446 моль водорода. Составим пропорцию:

Если 2 моль Al вытесняют 3 моль H_2 , то v моль Al вытесняют 0,446 моль H_2 , следовательно, количество вещества алюминия:

$$v(Al) = \frac{2 \cdot 0,446}{3} = 0,2973 \text{ моль}$$

3) Находим массу Al количеством вещества 0,2973 моль:

$$m(Al) = v(Al) \cdot M(Al); \quad M(Al) = 26,98 \text{ г/моль}$$

$$m(Al) = 0,2973 \text{ моль} \cdot 26,98 \text{ г/моль} = 8,02 \text{ г}$$

Ответ: $m(Al) = 8,02 \text{ г}$

7.2.8 Рассчитать величину ПР(Пл) если известно, что в 100 г воды при 20 °С растворяется 0,0075 г иодида таллия.

Решение. Произведение растворимости это произведение концентраций ионов труднорастворимого вещества в его насыщенном растворе.

$$ПР(Пл) = C(Tl^+) \cdot C(I^-),$$

где концентрация выражена в моль/л.

Данную в задаче растворимость иодида таллия пересчитаем на молярную концентрацию

$$C(TlI) = \frac{m(TlI)}{M(TlI) \cdot V_{p-pa}}; \quad M(TlI) = 331,27 \text{ г/моль}$$

Так как растворимость очень мала, можно принять плотность насыщенного раствора равной 1 г/см^3 , тогда данная растворимость выразится величиной $0,0075 \text{ г}$ в 100 мл раствора или в $0,1 \text{ л}$.

$$\text{Значит } C(TlI) = \frac{0,0075}{331,27 \cdot 0,1} = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Концентрация ионов Tl^+ и I^- , находящихся в растворе, равна концентрации, растворившегося иодида таллия,

$$C(Tl^+) = C(I^-) = C(TlI) = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

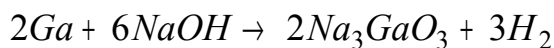
Вычислим произведение растворимости иодида таллия

$$PP(TlI) = C(Tl^+) \cdot C(I^-) = (2,26 \cdot 10^{-4})^2 = 5,11 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Ответ: } PP(TlI) = 5,11 \cdot 10^{-8}.$$

7.2.9 Сколько галлия можно растворить в $0,5 \text{ л}$ раствора щелочи с плотностью $1,43 \text{ г/см}^3$ и массовой долей $NaOH$ 40% ?

Решение. Процесс растворения галлия в щелочи можно представить:



$$M(Ga) = 69,72 \text{ г/моль}$$

$$M(NaOH) = 40,00 \text{ г/моль}$$

Вычислим массу вещества $NaOH$ в $0,5 \text{ л}$ раствора:

$$m(NaOH) = V_{(p-pa)} \cdot \rho_{(p-pa)} \cdot \frac{\omega(NaOH)}{100}$$

$$m(NaOH) = 500 \text{ мл} \cdot 1,43 \text{ г/мл} \cdot 0,4 = 286 \text{ г}$$

Найдем количество вещества $NaOH$ массой 286 г

$$\nu(NaOH) = \frac{286 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 7,15 \text{ моль}$$

Составим пропорцию, основываясь на уравнении реакции растворения галлия в щелочи:

2 моль Ga растворяются в 6 молях $NaOH$
 ν моль Ga растворится в 7,15 молях $NaOH$

$$\nu(Ga) = \frac{2 \cdot 7,15}{6} = 2,383 \text{ моль}$$

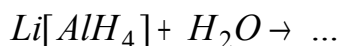
Найдем массу Ga количеством вещества 2,383 моль:

$$m(Ga) = \nu(Ga) \cdot M(Ga)$$

$$m(Ga) = 2,383 \cdot 69,72 = 166,17 \text{ г}$$

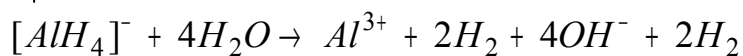
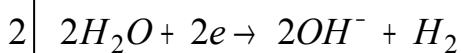
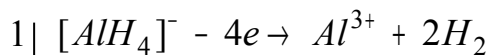
Ответ: $m(Ga) = 166,17 \text{ г}$.

7.2.10 Закончите уравнение реакции, подберите коэффициенты, принимая во внимание наличие избытка окислителя, и другие условия, необходимые для полного протекания процесса:



Ответ: $Li[AlH_4] + H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + H_2$

Восстановителем является H^- в гидридах алюминия и лития.
Окислителем является H^+ воды.



7.3 Задания для самостоятельной работы

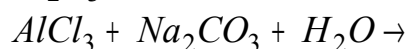
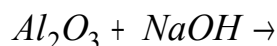
7.3.1 В виде каких соединений бор находится в природе?

7.3.2 В виде каких соединений встречается алюминий в природе? Как получают алюминий в промышленности?

7.3.3 В чем сущность процесса алюминотермии?

7.3.4 Как можно получить хлорид алюминия в лаборатории?

7.3.5 Закончите уравнения реакций:



7.3.6 Напишите уравнения реакций гидролиза следующих солей: $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(CH_3COO)_3$

7.3.7 Как можно соединения $Tl(+3)$ перевести в соединения $Tl(+1)$ и наоборот? Приведите уравнения соответствующих реакций.

7.3.8 Сравните свойства элементов *Ga*, *Zn*, *Tl* по следующим характеристикам:

- кристаллические решетки простых веществ;
- температуры плавления и кипения;
- устойчивые степени окисления;
- основные свойства оксидов и гидроксидов.

7.3.9 Объясните разницу в структуре молекул BCl_3 , NH_3 , PCl_3 , принимая во внимание различное электронное строение атомов бора, азота и фосфора.

7.3.10 Приведите схему образования иона $[BF_4]^-$. Сравните эту схему со схемой образования $[NH_4]^+$. Какова структура этих ионов и тип гибридизации?

7.3.11 Укажите элементы-доноры и элементы-акцепторы в соединениях:

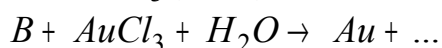
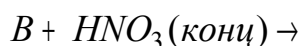
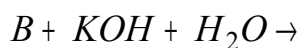


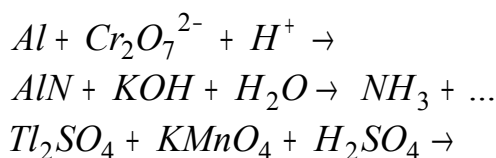
7.3.12 Назовите области применения бора и его соединений.

7.3.13 Почему галлий и алюминий не реагируют с водой, хотя их электронные потенциалы отрицательны (соответственно равны -0,52 и -1,66)?

7.3.14 Почему полимерный гидрид алюминия $(AlH_3)_n$ более устойчив, чем мономер AlH_3 ?

7.3.15 Закончите уравнения реакций:





7.3.16 Напишите уравнение реакции, протекающей при взаимодействии в растворе сульфата алюминия с карбонатом натрия. Почему выделяется CO_2 ?

7.3.17 Докажите, что среда водной суспензии гидроксида алюминия близка к нейтральной. $PP(Al(OH)_3) = 5 \cdot 10^{-33}$

7.3.18 Какой из р-элементов третьей группы сходен со щелочными металлами и в чем это сходство проявляется?

7.3.19 Вычислите $K_{равн}$ при стандартной температуре для реакции



по стандартным значениям ΔG^0 веществ. Сделайте вывод о направлении процесса.

$$\Delta G^0(Al_2O_3) = -1576,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(SO_3) = -370,37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0 Al_2(SO_4)_3 = -3091,9 \text{ кДж/моль}$$

7.3.20 Составьте таблицу электродных потенциалов алюминия в растворах с концентрациями Al^{3+} : 1; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 моль/л и начертите кривую зависимости электродного потенциала от концентрации ионов.

7.3.21 Вычислите массу алюминия, необходимого для получения 520 кг хрома аллюминотермическим методом.

7.3.22 Какой объем раствора гидроксида натрия $C(NaOH) = 1$ моль/л необходим для перевода алюминия из 100 мл 30 %-ного раствора $AlCl_3$ ($\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$) в гидроксид алюминия?

7.3.23 Вычислите массу бора, содержащегося в 1 л раствора $Na_2B_4O_7$ с массовой долей вещества 2 % и плотностью $1,018 \text{ г/см}^3$.

7.3.24 Алюминий, содержащийся в 100 мл раствора алюмо-калиевых квасцов, был выделен в виде оксида алюминия, масса которого 0,8426 г. Вычислите молярную концентрацию раствора алюмо-калиевых квасцов.

7.3.25 Какой объем Cl_2 (н.у.) требуется взять для получения 170 г хлорида таллия (+3), используя реакцию окисления хлорида таллия (+1) хлором? Выход продукта считать равным 50 % от теоретического.

Список использованных источников

1 Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для вузов / под ред. Ю. А. Ершова. – 4-е изд., стер. – М. : Высш. шк., 2003 – 560 с. : ил. - ISBN 5-06-003626-X.

2 Общая химия в формулах, определениях, схемах : учеб. пособие / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск : Універсітэцкае, 1996. – 528 с. : ил. - ISBN 385-09-0033-4.

3 **Угай, Я. А.** Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 2002. - 527 с. : ил. - ISBN 5-06-003751-7.

4 **Хаускрофт, К.** Современный курс общей химии : в 2-х т. : учебник / К. Хаускрофт, Э. Констебл. – М. : Мир, 2002. – (Лучший зарубежный учебник). - ISBN 5-03-003412-9.

5 **Хаускрофт, К.** Современный курс общей химии : задачник / К. Хаускрофт, Э. Констебл. – М. : Мир, 2002. – 250 с. : ил. – (Лучший зарубежный учебник). - ISBN 5-03-003427-7.

6 Теоретические основы общей химии : учебник для техн. ун-тов и вузов / под ред. А. И. Горбунова. – М. : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 720 с. : ил. - ISBN 5-7038-1723-4.

7 **Некрасов, Б. В.** Основы общей химии : в 2 т. / Б. В. Некрасов. – 4-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2003. - Т. 1 - 656 с. - ISBN 5-8114-0501-4.

8 **Глинка, Н. Л.** Общая химия : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М. : Интеграл-Пресс, 2005. – 728 с. – Библиогр. : с. 704 – 705. - ISBN 5-89602-017-1.

9 **Горохов, А. А.** Общая химия : курс лекций / А. А. Горохов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Оренбург : ОГУ, 2004. – 172 с. – Библиогр. : с. 172. - ISBN 5-7410-0550-0.

10 **Горохов, А. А.** Примеры и задачи по общей химии : учеб. пособие для вузов / А. А. Горохов. – Оренбург : ОГУ, 2005. – 164 с. – Библиогр. : с. 164. - ISBN 5-7410-0451-2.

11 Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие / под ред. Н. В. Коровина. – 2-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2004. – 255 с. : ил. – Библиогр. : с. 255. - ISBN 5-06-004140-9.

12 **Зайцев, О. С.** Общая химия. Состояние веществ и химические реакции : учебн. пособие для вузов / О. С. Зайцев. – М. : Химия, 1990. – 332 с. : ил. – ISBN 5-7245-0193-7.

13 **Коровин, Н. В.** Общая химия : учеб. для вузов / Н. В. Коровин. - М. : Высш. шк., 2004. – 557 с. – Библиогр. : с. 546. – ISBN 5-06-004403-3.

14 **Слейбо, У.** Общая химия / У. Слейбо, Т. Персонс. - М. : Мир, 1979. – 550 с. : ил. – Библиогр. : с. 528 – 530.

15 **Артеменко, А. И.** Справочное руководство по химии / А. И. Артеменко, И. В. Тикунова, В. А. Малеванный. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2003. – 367 с. : ил. - ISBN 5-06-00-4098-4.

16 Новый справочник химика и технолога : в 2 ч. / общ. ред. И. П. Калинин, В. И. Мосичев. – СПб. : Мир и семья, 2003 – 2004. + 2 электрон. кн. (компакт-диск прилагается). – (Профессионал). - Ч. I. – 2003. – 982 с. : табл. - ISBN 5-94365-046-6., Ч. II. – 2004. – 692 с. - ISBN 5-94365-054-1.

17 **Оганесян, Э. Г.** Химия : краткий словарь / Э. Г. Оганесян. – Ростов н/Д. : Феникс, 2002. – 512 с. - ISBN 5-222-02319-2.

18 **Ахметов, М. С.** Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / М. С. Ахметов. – 5-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2003. – 743 с. : ил. : предм. указ. : с. 728. - ISBN 5-06-003363-5.