

Г.А.УСМАНОВА

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



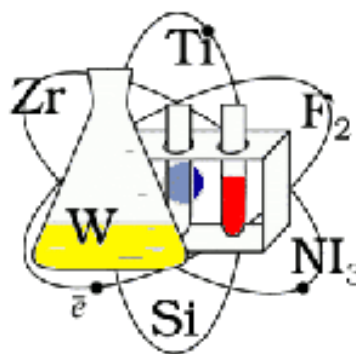
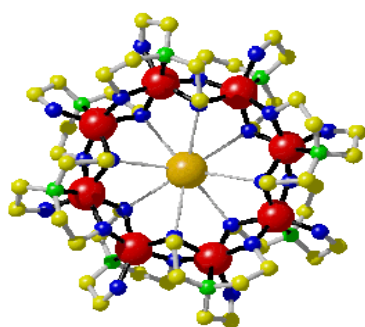
ТАШКЕНТ 2019

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Г.А. УСМАНОВА

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

5320500 – Биотехнология
(по отраслям и направлениям)



Ташкент-2019

УДК:546.79

ЛБЛ 34.33

Общая и неорганическая химия: учебное пособие Г.А.Усманова
Ташкент: , 2019. С.214.

Рецензенты:

Сиддиков А.С. - Зав каф Общая химия Ташкенского
химико-технологического института д.х.н. проф.

Ихтиёрова Г.А. - Зав каф Общая химия Ташкенского
государственного технического университета д.х.н. проф.

Мухитдинов Х.Х. - к.т.н.доц. (ТашГТУ)

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса «Общая и неорганическая химия». В сборнике приведены основные формулы, уравнения реакций, а также даны определения по общей и неорганической химии.

Сборник рассчитан для студентов – бакалавров направлений: 5320500 – Биотехнология (по отраслям и направлениям)

Печатается по решению научно – методического совета Ташкентского государственного технического университета имени Ислома Каримова.

Аннотация

Курс Общей и неорганической химии является теоретической основой современных химических и биологических наук. В настоящем учебном пособии представлены сведения о химических элементах по степени их важности и необходимости для специалистов, занимающихся изучением сложных биологических систем. Изучение химии отдельных элементов позволяет выяснить, какие свойства и особенности элементов определяют их способность выполнять те или иные функции в живом организме.

Учебное пособие включает введение, 10 глав, содержащие физико-химические характеристики химических элементов главных и побочных подгрупп, а также вопросы и тесты к каждой главе соответственно. В книге содержится 17 таблицы, 48 рисунков, 11 библиографических ссылок и глоссарий.

The Course General and inorganic chemistry are a theoretical base modern chemical and biological sciences. In persisting text lecture are presented information about chemical element on degree of their importance and need for specialist, concerning with study of the complex biological systems. Their behaviour is connected with presence of the blank internal energy electronic conditions and change to electronic deside at interaction. The Study to chemistries separate element allows to realize, what characteristic and particularities element define their ability to execute that or other functions in живом organism.

The Scholastic allowance consists of introduction and 10 chapters, are stated physic-chemical features element main subgroups groups of the periodic system element, and questions and tests each chapter accordingly. In book is kept 17 tables, 48 drawings, 11 bibliographic references and glossary.

Umumiy va noorganik kimyo kursi zamonaviy kimyo va biologiya fanlarining nazariy asoslari hisoblanadi. Ushbu o'quv qo'llanmada murakkab biologik sistemalarni o'rganuvchi mutaxassislar uchun zarur bo'lgan kimyoviy elementlar va ularning muhim xossalari haqida ma'lumotlar keltirilgan. Alohida elementlar kimyosini o'rganish orqali tirik organizmda har bir element u yoki bu muhim xossalarini aniqlash imkonini beradi.

O'quv qo'llanmada kirish, kimyoviy elementlarning asosiy va qo'shimcha guruh elementlarining kelib chiqishi va tarqalganligi, hamda fizik-kimyoviy xossalarini ichiga olgan o'nta bob, xar bir bobga mo'ljallangan savol va testlar keltirilgan. Kitobda 10 ta bob, 17 ta jadval, 48 ta rasm va glossariy keltirilgan.

ВВЕДЕНИЕ

Химия - наука о веществах и превращениях их друг в друга является важнейшим разделом современного естествознания. Она имеет большое практическое значение.

Сейчас химические знания достигли такого уровня развития, что на их основе меняются представления о природе и механизме ряда важнейших технологических процессов. Химия помогла открыть или использовать не только ранее неизвестные свойства материалов и веществ, но и синтезировать новые, не существующие в природе материалы и вещества.

На сегодняшний день химия распространилась почти во все виды деятельности человека: пищевая, фармакологическая, инженерия, медицина и многое другое. Стороной химия не прошла и ветеринарию.

В современной промышленности происходит глубокое изучение органической, биоорганической, общей и неорганической химии. Знания, полученные на этих предметах, помогают будущему инженеру или химику-технологу в его будущей деятельности. Приготовление и анализ реагентов, продуктов, изобретение новых, дозировка в технологии, обширное понятие о сырье производимого продукта, а так же реакция в процессе технологии получения или некоторых свойств в производстве продуктов.

Химия очень важна в производстве, так как она вкладывает большую базу знаний о веществах, об их приготовлении и об их действиях. В производстве сталкиваются и органические, и неорганические, и биоорганические вещества, поэтому по всем этим вещам нужно иметь запас знаний, чтобы уметь понимать их воздействие, как на организм, так и друг друга. Будущему инженеру или химику технологу по направлению биотехнологу придется очень часто иметь дело с таким родом работы, особенно последнему.

Так как химик-технолог зачастую находится в лаборатории и проводит анализ над продуктами производственной деятельности и поэтому он обязан очень хорошо и подробно изучить всю химию и все ее направления, ведь от этого зависти не только его профессиональная судьба, но и судьба людей, которые будут уверены в его компетенции.

Будущие инженеры, химики-биотехнологии специалисты должны знать классификацию неорганических соединений, уметь правильно составлять формулы соединений, называть их, знать свойства этих соединений.

Для лучшего усвоения теоретического материала преподавателю необходимо иметь в наличии большое количество наглядного материала, подчистую он часто бывает морально устаревшим, поэтому чтобы охватить большое количество демонстрационного материала, необходимо его систематизировать, это стало возможно при помощи компьютерных технологий, возможностей Интернета и офисной технике. Компьютерная презентация позволяет активизировать мышление и память, выявляет глубину знаний. Широту кругозора, профессиональную грамотность студентов, позволяют привить профессиональные умения и навыки.

Изложенные в методических рекомендациях общие принципы проведения занятия помогут организовать и провести занятия по новым темам, если это будет целесообразно по условиям места, времени и требованиям производства. Думается, что это окажет пользу не только новому поколению химиков-исследователей, числящихся в соискатель-исследователь.

Какую бы ни взять отрасль, науки, путь ее один: сначала факты, потом попытки истолкования их, сначала несовершенные, потом все более совершенные, все глубже проникающие сквозь внешнюю видимость явлений: в их скрытую от непосредственного наблюдения сущность.

ГЛАВА 1. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.

1.1. Щелочные металлы, их распространенность в природе, физические свойства и применение.

Щелочными металлами называют элементы главной подгруппы I группы таблицы Д.И. Менделеева: литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций. Название щелочные связано с тем, что гидроксиды натрия и калия были издавна известны как щелочи. Из-за их высокой реакционной способности щелочные металлы никогда не обнаруживаются в элементарном состоянии. Они демонстрируют гораздо большую схожесть друг с другом, чем элементы всех остальных групп за исключением благородных газов. Это обусловлено прежде всего тем, что валентная оболочка содержит только одну-единственную s-орбиталь, а физические и химические свойства определяются их ярко выраженным металлическим характером, а также тем, что в соединениях они встречаются только в степени окисления "+1" (их электронная конфигурация s^1).

МОДЕЛИ АТОМОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

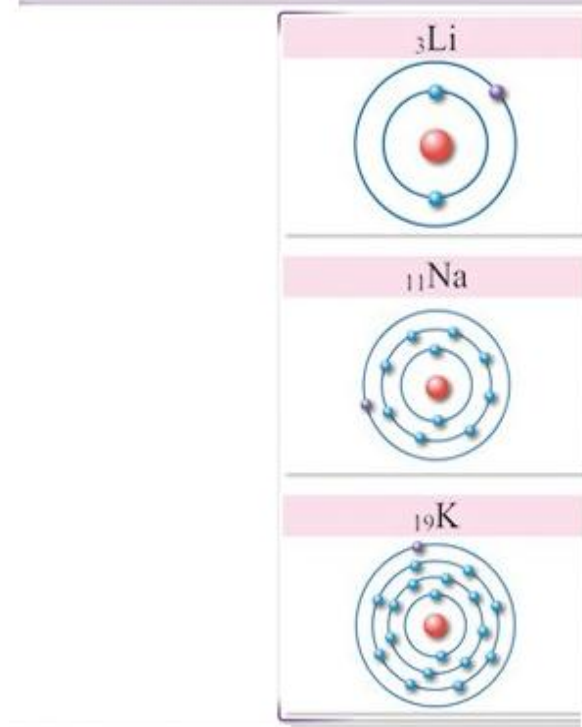


Рис. 1.1. Модели атомов элементов лития, натрия и калия.

Натрий и калий относятся к распространенным элементам: натрия в земной коре до 2.6 мас.%, а калия до 2.0 мас. %. К важнейшим природным соединениям натрия относятся минералы и горные породы силикатного типа. Это каменная соль NaCl , чилийская селитра (нитрат натрия) NaNO_3 , натриевый полевой шпат $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, сода Na_2CO_3 , сульфат натрия Na_2SO_4 . Важнейшими природными соединениями калия являются сильвин KCl (встречается в верхних слоях отложений каменной соли или в продуктах выпаривания морской воды), калиевый полевой шпат KAlSi_3O_8 , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$. Литий, рубидий и цезий распространены реже, чем натрий и калий. Литий встречается в силикатах и фосфатах, а рубидий и цезий в малых количествах сопровождают другие щелочные металлы в их соединениях. Франций встречается очень редко, все его изотопы радиоактивны, период полураспада наиболее долгоживущего нуклида составляет 21 минуту.

Получают щелочные металлы электролизом расплавов их хлоридов или гидроксидов. Рассмотрим групповые свойства щелочных металлов (табл. 1.1).

Таблица 1.1.

Групповые свойства щелочных металлов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Радиус атома, нм	0.155	0.189	0.236	0.248	0.268	0.280
Энергия ионизации, эв.	5.39	5.14	4.34	4.18	3.89	•••
Плотность, г/см ³	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	2.3-2.4
Температура плавления °С	180.5	97.9	63.5	39.3	28.5	~20
Температура кипения °С	1340	886	771	690	672	650
Цвет в пламени	краен.	желт.	краен.	краен.	синий	...
газовой горелки			-фиол.	-фиол.		

Как следует из этой таблицы, щелочные металлы имеют сравнительно невысокие температуры плавления и кипения, малую плотность (для лития, натрия и калия она меньше плотности воды), они очень мягкие и имеют высокую электропроводность. Пары щелочных металлов содержат до 1 % двухатомных молекул Li_2 , Na_2 и т. д. Свежие срезы щелочных металлов характеризуются ярко выраженным серебристым блеском (но блеск цезия - золотисто- желтый). На воздухе блеск быстро исчезает из-за окисления металлов кислородом воздуха.

С ростом атомного номера увеличиваются радиусы и массы атомов. Это ослабляет силы притяжения атомов, что приводит к уменьшению температур плавления и кипения, а также к уменьшению энергии ионизации атомов.

Литий (лат. Lithium; обозначается символом Li) — элемент главной подгруппы первой группы, второго периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 3. Принадлежит к числу щелочных металлов. Конфигурация электронной оболочки нейтрального атома лития $1s^2 2s^1$. Атомная масса: 6,941



Рис.1.2. Внешние виды металла лития

Атом лития имеет лишь один наружный электрон, поэтому он не может образовать обычные связи за счет электронных пар со всеми соседними атомами. Атом лития имеет три свободные орбитали, так что его электрон могут подойти очень близко к ядру. Таким образом, у каждого атома лития есть свободные орбитали, но не хватает электронов для их заполнения.

В соединениях литий всегда проявляет степень окисления +1; 0. Примеры соединений: Li_2O (Li^{+1} ; O^{-2}), LiOH (Li^{+1} ; OH^{-1}).

Распространение лития в природе.

Литий - типичный элемент земной коры (содержание $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ по массе), он накапливается в наиболее поздних продуктах дифференциации магмы - пегматитах. В мантии мало Лития - в ультраосновных породах всего $5 \cdot 10^{-5}\%$ (в основных $1,5 \cdot 10^{-3}\%$, средних - $2 \cdot 10^{-3}\%$, кислых $4 \cdot 10^{-3}\%$). Близость ионных радиусов Li^+ , Fe^{2+} и Mg^{2+} позволяет Литию входить в решетки магнезиально-железистых силикатов - пироксенов и амфиболов. В гранитоидах он содержится в виде изоморфной примеси в слюдах. Только в пегматитах и в биосфере известно 28 самостоятельных минералов Лития (силикаты, фосфаты и другие). Все они редкие. В биосфере Литий мигрирует сравнительно слабо, роль его в живом веществе меньше, чем остальных щелочных металлов. Из вод он легко извлекается глинами, его относительно мало в Мировом океане ($1,5 \cdot 10^{-5}\%$). Промышленные месторождения Лития связаны как с магматическими породами (пегматиты, пневматолиты), так и с биосферой (соленые озера). Наиболее важным минералом является сподумен, большие месторождения которого имеются в США, Канаде, Бразилии, Аргентине, странах СНГ, Испании, Швеции, Китае, Австралии, Зимбабве и Конго.

Основные физические свойства

Литий — серебристо-белый металл, мягкий и пластичный, твёрже натрия, но мягче свинца. Из всех щелочных металлов литий характеризуется самыми высокими температурами плавления и кипения ($180,54$ и 1340 °С, соответственно), у него самая низкая плотность при комнатной температуре среди всех металлов почти в два раза меньше плотности воды. Маленькие размеры атома лития приводят к появлению особых свойств металла. Например, он смешивается с натрием только при температуре ниже 380 °С и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием, в то время как другие пары щелочных металлов смешиваются друг с другом в любых соотношениях. Литий - металл, быстро покрывающийся темно-серым налетом, состоящим из нитрида Li_3N и оксида Li_2O .

Натрий — элемент первой группы (по старой классификации — главной подгруппы первой группы), третьего периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 11. Обозначается символом Na (лат. Natrium). Простое вещество натрий (CAS-номер: 7440-23-5) — мягкий щелочной металл серебристо-белого цвета.



Рис.1.3. Внешние виды металла натрия

История и происхождение

Натрий (а точнее, его соединения) известен и использовался с давних времён. В Библии, в книге пророка Иеремии, упоминается слово др.-греч. *νίτρον* — в Септуагинте, а слово лат. *nitroet* — в Вульгате, как название вещества, это род соды или поташа, который в смеси с маслом, служил моющим средством. В Танахе слову др.-греч. *νίτρον* соответствуют др.-евр. «ברית» — мыло» и др.-евр. «נתר» — щёлок (мыльная жидкость)». Сода (натрон), встречается в природе в водах натронных озёр в Египте. Природную соду древние египтяне использовали для бальзамирования, отбеливания холста, при варке пищи, изготовлении красок и глазурей. Плиний Старший пишет, что в дельте Нила соду (в ней была достаточная доля примесей) выделяли из речной воды. Она поступала в продажу в виде крупных кусков, из-за примеси угля окрашенных в серый или даже чёрный цвет. Название «натрий» происходит от латинского слова *natrium* (ср. др.-греч. *νίτρον*), которое было заимствовано из среднеегипетского языка (*ntr*), где оно означало среди прочего: «сода», «едкий натр». Аббревиатура «Na» и слово *natrium* были впервые использованы академиком, основателем шведского общества врачей Йенсом Якобсом Берцелиусом (Jöns Jakob Berzelius, 1779—1848) для обозначения природных минеральных солей, в состав которых входила сода. Ранее (а

также до сих пор в английском, французском и ряде других языков) элемент именовался содий (лат. sodium) — это название sodium, возможно, восходит к арабскому слову suda, означающему «головная боль», так как сода применялась в то время в качестве лекарства от головной боли. Натрий впервые был получен английским химиком Хемфри Дэви, который сообщил об этом 19 ноября 1807 года в Бэкеровской лекции (в рукописи лекции Дэви указал, что он открыл калий 6 октября 1807 года, а натрий — через несколько дней после калия), электролизом расплава гидроксида натрия.

Нахождение в природе. Кларк натрия в земной коре 25 кг/т. Содержание в морской воде в виде соединений — 10,5 г/л. Металлический натрий встречается как примесь, окрашивающая каменную соль в синий цвет. Данную окраску соль приобретает под действием радиации.

Получение.

Промышленное получение натрия по способу Девиля, распространённое в 19 веке. АС — железная трубка со смесью соды, угля и мела; В — холодильник Донни и Мареска; R — приёмник с нефтью. Первым промышленным способом получения натрия была реакция восстановления карбоната натрия углем при нагревании тесной смеси этих веществ в железной ёмкости до 1000 °С (способ Девиля). Вместо угля могут быть использованы карбидкальция, алюминий, кремний, ферросилиций, силикоалюмий. С появлением электроэнергетики более практичным стал другой способ получения натрия — электролиз расплава едкого натра или хлорида натрия. В настоящее время электролиз — основной способ получения натрия. Натрий также можно получить цирконий термическим методом или термическим разложением азидов натрия.

Физические свойства

Металлический натрий, сохраняемый в минеральном масле. Натрий — серебристо-белый металл, в тонких слоях с фиолетовым оттенком, пластичен, даже мягок (легко режется ножом), свежий срез натрия блестит. Величины электропроводности и теплопроводности натрия достаточно

высоки, плотность равна 0,96842 г/см³ (при 19,7 °С), температура плавления 97,86 °С, температура кипения 883,15 °С.

Под давлением становится прозрачным и красным, как рубин. При комнатной температуре натрий образует кристаллы.

Рубидий — элемент главной подгруппы первой группы, пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 37. Обозначается символом Rb. Простое вещество рубидий — мягкий легкоплавкий щелочной металл серебристо-белого цвета.

История. В 1861 году немецкие учёные Роберт Вильгельм Бунзен и Густав Роберт Кирхгоф, изучая с помощью спектрального анализа природные алюмосиликаты, обнаружили в них новый элемент, впоследствии названный рубидием по цвету наиболее сильных линий спектра. Название дано по цвету наиболее характерных красных линий спектра (от лат. rubidus — красный, тёмно-красный). Месторождения. Минералы, содержащие рубидий (лепидолит, циннвальдит, поллуцит, амазонит), находятся на территории Германии, Чехии, Словакии, Намибии, Зимбабве, Туркмении и других странах.

1.2. Химические свойства щелочных металлов. Особенности

взаимодействия щелочных металлов с кислородом, серой, водой.

Легкость отдачи внешних электронов обуславливает высокую химическую активность щелочных металлов, которая увеличивается от лития к цезию. Все щелочные металлы энергично реагируют с кислородом, при этом рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе. Литий, натрий и калий сгорают на воздухе при небольшом нагревании, при этом только литий образует нормальный оксид Li₂O. Особенностью натрия, калия, рубидия и цезия является то, что, сгорая, они превращаются не в нормальные оксиды R₂O, а в пероксиды Na₂O₂ и в супероксиды KO₂, RbO₂, CsO₂.

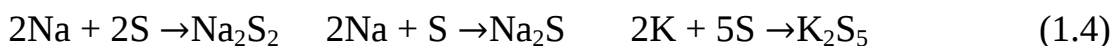
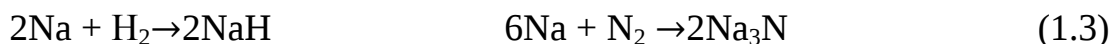
Щелочные металлы при нагревании активно реагируют с галогенами, особенно с хлором и фтором:



Они вытесняют водород из воды (и даже из ее паров) с образованием сильных оснований:



вследствие чего их хранят в керосине в запаянных сосудах. При взаимодействии калия с водой выделяется столько теплоты, что образующийся водород самовоспламеняется, а взаимодействие с водой рубидия и цезия сопровождается взрывом. Являясь сильными восстановителями, щелочные металлы вступают в реакцию с водородом, азотом, серой:



образуя гидриды, нитриды и сульфиды. Наконец, щелочные металлы бурно реагируют с кислотами:



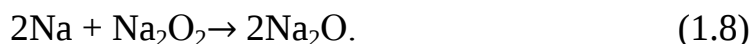
Щелочные металлы находят широкое применение в технике. Так, литий используется в производстве сплавов для подшипников. Натрием наполняют газоразрядные лампы, которые светятся не белым, а более теплым желтоватым светом. Калий является основой многих удобрений, применяется также при получении ряда металлов методом металлотермии. Все три названных металла применяются в органическом синтезе. Цезий используется в производстве фотоэлементов (он, как и рубидий, при освещении светом испускает фотоэлектроны) и источников инфракрасного излучения.

1.3. Использование пероксидов и гидроксидов щелочных металлов, солей натрия и калия.

Рассмотрим основные соединения щелочных металлов. Оксиды натрия и калия Na_2O и K_2O - твердые вещества. Они проявляют свойства основных оксидов, взаимодействуя с водой и кислотными оксидами:



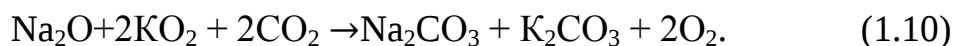
Оксид натрия может быть получен пропусканием небольшого количества кислорода над нагретым натрием или при нагревании смеси натрия и его пероксида:



Пероксид натрия Na_2O_2 - очень сильный окислитель: органические вещества при соприкосновении с ним могут воспламеняться. Он используется для отбеливания тканей, шерсти, шелка и при регенерации воздуха в замкнутых изолированных помещениях (подводные лодки, космические корабли):

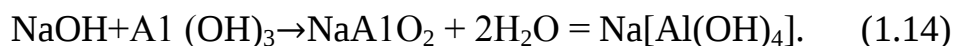
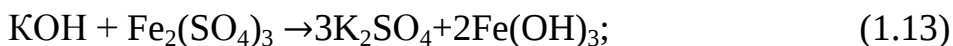


Иногда для этих целей пероксид натрия используется вместе с супероксидом калия:

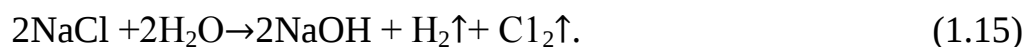


В свою очередь пероксид и супероксид получаются из металлических Na, K.

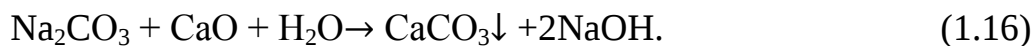
Гидроксиды натрия и калия - белые кристаллические гранулообразные вещества, растворяющиеся в воде с выделением теплоты. KOH и NaOH (каустическая сода) разъедают бумагу, кожу, ткани. В водных растворах они проявляют характерные свойства оснований:



Из-за реализации реакции NaOH следует хранить в хорошо закупоренных сосудах. В промышленности KOH и NaOH получают электролизом растворов KCl и NaCl:



Иногда применяется и более старый известковый метод, состоящий в кипячении раствора соды с гашеной известью



КОН используется для получения жидкого мыла, стекла. NaOH применяется в больших количествах для очистки нефтепродуктов, в щелочных аккумуляторах, в производстве бумаги, мыла, искусственных волокон, тканей.

Соли натрия и калия - кристаллические ионные соединения. Почти все они растворимы в воде. NaCl (поваренная соль) является сырьем для получения Na, NaOH, Cl₂, HCl, широко применяется в пищевой промышленности для консервирования продуктов питания и приготовления разных приправ. В медицине широко используется физиологический раствор (1%-ный раствор NaCl в дистиллированной воде). Сода Na₂CO₃ применяется в производстве бумаги, мыла, стекла, а поташ K₂CO₃ - для получения жидкого мыла и стекла. Пищевая сода NaHCO₃ находит применение в медицине, в производстве удобрений, в огнетушителях. KCl, KNO₃ (калийная селитра), K₃PO₄, K₂SO₄,

NaNO₃ (чилийская селитра), KNO₃*(NH)₃PO₄ (нитрофоска) относятся к важнейшим удобрениям.

1.4. Роль натрия и калия в живой природе и биологических процессах.

Натрий является жизненно важным элементом крови и лимфы животных и человека, входит в состав многих растений. Калий также играет важную роль в жизни растений, отлагаясь главным образом в их стеблях. Тем самым содержание калия в почве уменьшается и требуется его постоянно повышать. Калий в почву может быть внесен как через названные выше минеральные удобрения, так и через солому, золу (она содержит K₂CO₃). Калий способствует процессу фотосинтеза и стимулирует процесс прорастания семян.

Калий и натрий важны и для жизни человека: калий необходим для обеспечения нормальной работы клеток мышц и нервной системы, а натрий для поддержания водного режима. Суточная потребность взрослого человека в калии 2-3 гр., поступает он в организм с растительной пищей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ I

Элементы главной подгруппы I группы Периодической системы элементов.

1. На 20 г гидроксида натрия подействовали 18.25 г соляной кислоты. Чему равна массовая доля (в %) хлорида натрия в образовавшемся растворе?
2. Определить массовую долю, в %, хлорида калия в карналлите ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
3. Какова массовая доля, в %, оксида лития в сподумене ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)?
- 9.. Сколько граммов хлорида калия образуется при термическом разложении 150 г хлората калия (KClO_3)?
5. Сколько граммов хлорида калия образуется при термическом разложении 200 г перхлората калия (KClO_4)?
6. Как изменяются металлические свойства щелочных металлов с ростом атомного номера? Ответ мотивировать.
7. При термическом разложении карбоната лития выделилось 12 л углекислого газа, измеренного при нормальных условиях. Сколько взято было карбоната и сколько оксида лития образовалось в результате его разложения?
8. Определить массовую долю, в %, карбоната калия и гидроксида калия в смеси, если при действии избытка серной кислоты на эту смесь выделилось 40.2 л газа, измеренного при нормальных условиях, и образовалось 97.2 г воды.
9. Термически разложено 135 г гидрокарбоната натрия. Какова массовая доля, в %, образовавшегося раствора карбоната натрия? Сколько литров углекислого газа выделилось, если считать условия измерения нормальными?
10. Написать уравнения реакций следующих процессов: $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$.
11. В сосуд, содержащий 80.2 г воды, поместили 4.6 г металлического натрия. Какова массовая доля, в %, гидроксида натрия в полученном растворе?

12. Написать реакции получения гидрида, нитрида, сульфида и пероксида натрия.
13. Для регенерации кислорода использовано 224 л углекислого газа, взятого при нормальных условиях. Сколько пероксида натрия затрачено и сколько литров кислорода получено?
14. Какова массовая доля, в %, хлорида калия в водном растворе, образовавшемся при действии соляной кислоты на 188 г оксида калия?
15. При регенерации кислорода с использованием пероксида натрия и супероксида калия получено 448 л кислорода. Чему равна суммарная масса Na_2O_2 и KO_2 , которые были использованы для этого?
16. Какой объем водорода, измеренного при нормальных условиях, выделится при действии избытка воды на сплав, содержащий 9.2 г натрия и 7.8 г калия?
17. Сколько килограммов гидроксида калия можно получить путем добавления гашеной извести (CaO) к 100 кг поташа (K_2CO_3), если практический выход гидроксида калия составил 95 %?
18. Сколько соды, гашеной извести и воды необходимо взять для получения 8 кг гидроксида натрия?
19. Вычислить массовую долю, в %, гидроксида натрия в растворе, полученном растворением 4.6 г натрия в 100 г воды?
20. На 106 г карбоната натрия подействовали избытком воды. Сколько граммов гидрокарбоната и гидроксида натрия образовалось в результате реакции?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Какой способ используется в промышленности для получения металлического натрия из поваренной соли?
- A. Аллотермия
 - B. Восстановление с помощью оксида углерода (II)
 - C. Восстановление углеродом
 - D. Электролизом растворов
 - E. Электролизом расплавов

2. Какое соединение натрия образуется при нагревании нитрата натрия?
- A. NaNO_2 B. Na_2O C. Na_2O_2 D. Na_2N E. Na
3. Сколько гр. натрия должно прореагировать с 2,24 л. кислорода, если образуется пероксид натрия?
- A. 4,6 г. B. 2,3 г. C. 1,15 г. D. 9,2 г. E. 5,6 г.
4. Сколько молей оксида лития образуется при сгорании 3,5 г. лития?
- A. 0,5 B. 0,75 C. 1,0 D. 0,25 E. 2,0
5. Вычислите массу вещества, выделившегося на аноде, если при электролизе расплава иодида натрия образовался натрий массой 13,8 г.
- A. 38,1 B. 76,2 C. 114,3 D. 22,86 E. 45,72
6. Вычислите количество молей водорода, образовавшегося при электролизе раствора хлорида калия, если в результате образовался гидроксид калия массой 22,4 г.
- A. 0,1 B. 0,5 C. 1,5 D. 0,2 E. 2,0
7. Укажите электронную формулу иона натрия.
- A. $1s^2 2s^2 2p^4$ B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
 C. $1s^2 2s^2 2p^6$ D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
8. Определите число протонов, нейтронов, электронов у атома калия.
- A. 19,20,19 B. 19,19,19
 C. 19,20,20 D. 19,19,20
9. Укажите вещества x,y,z, участвующие в следующих превращениях:
- $$\text{Na} \xrightarrow{x} \text{Na}_2\text{O} \xrightarrow{y} \text{NaOH} \xrightarrow{z} \text{NaNO}_3$$
- A. O_2 , H_2O , NaNO_2 B. O_2 , H_2O , HNO_3
 C. O_2 , H_2 , NaNO_2 D. O_2 , H_2O , HNO_2
 E. O_2 , H_2O , N_2O_5
10. Сколько молекул участвует в окислительно-восстановительной реакции:
- $$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- A. 27 B. 29 C. 7 D. 31 E. 22
11. Вычислите силу тока, необходимого для выделения 15 г. меди при электролизе сульфата меди (II) в течение 45 мин.?

A. 25,92 B. 15,50 C. 5,58 D. 16,8 E. 5,66

12. Вычислите время электролиза (с) током силой 18А для получения 6,72 г. серебра.

A. 500,4 B. 193,2 C. 931,8 D. 913,0 E. 333,6

13. Сколько г. оксида меди должно прореагировать с серной кислотой, если образуется 30 г. воды?

A. 133,3 г. B. 122,3 г. C. 111,3 г.
D. 266,6 г. E. 166,6г.

14. Сколько молей оксида меди образуется при сгорании 12,8 г. меди?

A. 0,2 B. 0,75 C. 1,0 D. 0,25 E. 2,0

15. Вычислите массу вещества, выделившегося на аноде, если при электролизе расплава хлорида меди получили медь массой 8 г.

A. 4,4375 B. 8,875 C. 13,3 D. 26,6 E. 17,75

16. Вычислите количество молей кислорода образовавшегося при электролизе раствора нитрата меди, если в результате образовалась азотная кислота массой 157,5 г.

A. 0,625 B. 0,265 C. 0,555 D. 0,25 E. 0,55

17. Укажите электронную формулу атома серебра.

A. $1s^2 2s^2 2p^4$ B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s^2$
C. $1s^2 2s^2 2p^6$ D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$

18. Определите число протонов, нейтронов, электронов у изотопа меди ${}^{64}_{29}\text{Cu}$

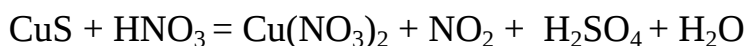
A. 29,35,29 B. 29,29,35 C. 29,35,35 D. 35,35,29

19. Укажите вещества X, Y, Z, участвующие в следующих превращениях:



A. O_2 , HNO_3 , NaNO_2 B. O_2 , H_2O , HNO_3
C. O_2 , H_2 , NaNO_2 D. O_2 , H_2 , HNO_2

20. Определите величину коэффициента перед окислителем в окислительно-восстановительной реакции:



A. 1 B. 8 C. 3 D. 10 E. 5

ГЛАВА II. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.

2.1 Групповые физические и химические свойства элементов главной подгруппы II группы.

В главную подгруппу II группы ПСЭ входят Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra (табл.2.1).

Таблица2.1.

Групповые свойства щелочно-земельных элементов.

Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Радиус атома, нм	0.113	0.160	0.197	0.215	0.221	0.235
Энергия ионизации	9.32	7.65	6.11	5.69	5.21	5.28
Плотность, г/см ³	1.85	1.74	1.54	2.63	3.76	~6
Температура плавления, °C	1285	650	842	770	727	969
Температура кипения	2970	1095	1495	1390	~1860	~1500

Графики																		Ряд активности металлов																		Название элемента																		He 2																																																																																																																																																																																																																																									
H 1																		Li 3																		Be 4																		B 5																		C 6																		N 7																		O 8																		F 9																		Ne 10																																																																																																																																															
Na 11																		Mg 12																		Al 13																		Si 14																		P 15																		S 16																		Cl 17																		Ar 18																																																																																																																																																																	
K 19																		Ca 20																		Sc 21																		Ti 22																		V 23																		Cr 24																		Mn 25																		Fe 26																		Co 27																		Ni 28																																																																																																																													
Cu 29																		Zn 30																		Ga 31																		Ge 32																		As 33																		Se 34																		Br 35																		Kr 36																																																																																																																																																																	
Rb 37																		Sr 38																		Y 39																		Zr 40																		Nb 41																		Mo 42																		Tc 43																		Ru 44																		Rh 45																		Pd 46																																																																																																																													
Ag 47																		Cd 48																		In 49																		Sn 50																		Sb 51																		Te 52																		I 53																		Xe 54																																																																																																																																																																	
Cs 55																		Ba 56																		La 57																		Ce 58																		Pr 59																		Nd 60																		Pm 61																		Sm 62																		Eu 63																		Gd 64																		Tb 65																		Dy 66																		Ho 67																		Er 68																		Yb 70																		Lu 71																	
Th 90																		Pa 91																		U 92																		Np 93																		Pu 94																		Am 95																		Cm 96																		Bk 97																		Cf 98																		Es 99																		Fm 100																		Md 101																		No 102																		Lr 103																																																					

Свойства (1)

Свойства (2)

Свойства простого вещества

X

Название элемента

Атомный номер

Атомная масса (а. е. м.)

Сродство к электрону (кДж/моль)

Устойчивые степени окисления

Электронная конфигурация

Число устойчивых изотопов

Кальций

20

40,078

0

0, +2

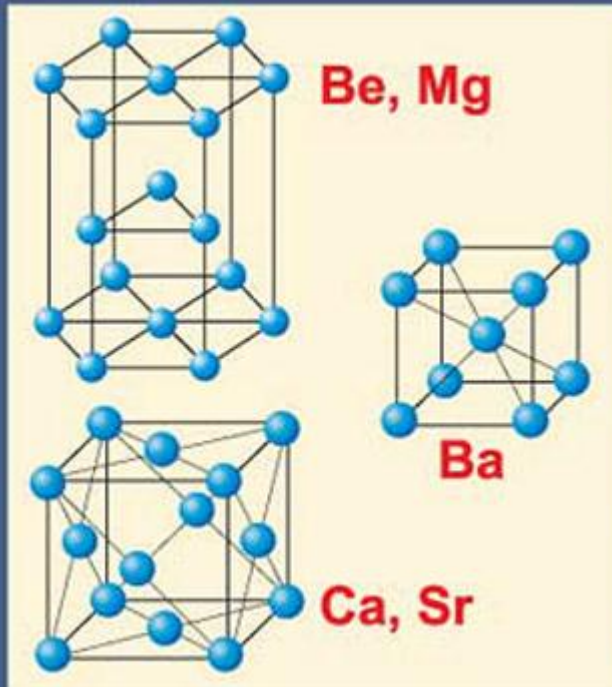
[Ar]4s²

16

Рис.2.1. Расположение элементов периодической системы

Радий является радиоактивным элементом, все остальные относятся к стабильным элементам. Часто эти элементы называют щелочноземельными. Этим названием они обязаны тому, что, как и

оксиды щелочных металлов, оксиды кальция, стронция и бария (алхимики называли их и другие оксиды "землями"), соединяясь с водой, образуют щелочи. В соответствии с электронной конфигурацией s^2 во внешнем электронном слое всех элементов находится 2 электрона, поэтому типичная степень окисления у них равна +2. Если сравнивать элементы друг с другом, то сразу бросается в глаза очень малый радиус атома Be, что приводит к некоторым особенностям поведения этого элемента. При переходе от Be к Ba увеличивается радиус атомов, уменьшается энергия связи, как следствие, возрастает металлический характер элементов. Из-за высокой реакционной способности ни один из щелочноземельных элементов не встречается в природе в элементарном состоянии.



МЕТАЛЛЫ	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C
Be 	1,85	2470	1285
Mg 	1,74	1107	650
Ca 	1,54	1495	842
Sr 	2,63	1360	768
Ba 	3,76	1640	710

Рис.2.2. Щелочно-земельные элементы.

2.2. Химические свойства бериллия и области его применения.

Бериллий достаточно редкий металл, в земной коре его не более 0.0004 масс. %. Он входит в состав таких минералов, как берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), хризоберилл (его химическая формула может быть представлена в виде Al_2BeO_4 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$), фенокит [$\text{Be}_2(\text{SiO}_4)$]. Окрашенные примесями разновидности берилла относятся к

драгоценным камням. Это прежде всего зеленые изумруды, голубовато-зеленые аквамарины.



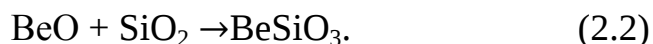
Рис.2.3. Минералы : берилл , изумруды , фенокит

В настоящее время эти драгоценные камни получают искусственным путем. Металлический бериллий получают электролизом расплава BeCl_2 . В элементарном состоянии бериллий - металл серо-стального цвета, твердый и хрупкий. Как и алюминий, на воздухе он покрывается оксидной пленкой, придающей ему матовый оттенок. Бериллий пассивируется также в концентрированных азотной и серной кислотах. С водой бериллий практически не взаимодействует, а в кислотах растворяется с выделением водорода. Он реагирует с серой, азотом, с галогенами (при нагревании), с водородом в обычных условиях не взаимодействует.

Бериллий - уникальный материал. Он используется для изготовления окон рентгеновских трубок, так как он прозрачен для рентгеновских лучей. Бериллий широко используется как легирующая добавка для получения сплавов с улучшенными характеристиками: повышенной коррозионной стойкостью, высокой прочностью и твердостью. Сплав меди с бериллием (до 2.5 % Be) называется бериллиевой бронзой. Сплавы бериллия применяются в электротехнике, самолетостроении. Бериллий используется как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, из него изготавливают зеркала телескопов космического базирования.

Соединения бериллия. Оксид бериллия BeO - белое, очень тугоплавкое вещество ($\sim 2530^\circ\text{C}$) с высокой теплопроводностью. Поэтому BeO используется для производства жаростойких тиглей, его вводят в состав

некоторых специальных стекол, он используется также как конструкционный материал в ядерных реакторах. BeO - амфотерный оксид, он сплавляется как с основными, так и с кислотными оксидами:



Галогениды бериллия имеют формулу BeHal_2 . Их образование возможно лишь при «распаривании» 2s-электронов, в результате которого возникает электронная конфигурация $2s^1 2p^1$. Молекулы дихлорида бериллия линейны, что становится возможным за счет реализации sp - гибридизации орбиталей бериллия с образованием двух равноценных sp - орбиталей, перекрывание которых с p-орбиталями хлора приводит к образованию симметричной молекулы BeCl_2 . Структура этой молекулы имеет вид $\text{Cl} : \text{Be} : \text{Cl}$. Подобные молекулы называются электронодефицитными. Электроно- дефицитность является причиной полимеризации молекул BeHal_2 при охлаждении газообразных галогенидов бериллия. В целом атомы бериллия способны быть акцепторами еще двух электронных пар, донорами которых выступают атомы галогенов. В результате возникают линейные цепи из молекул BeHal_2 . Кроме дихлорида, известен также дифторид бериллия. Он имеет несколько модификаций, подобных модификациям SiO_2 . Как и SiO_2 , BeF_2 легко переходит в стеклообразное состояние, что используется для получения фторбериллатных стекол, отличающихся очень высокой прозрачностью в широком диапазоне спектра от УФ до ИК областей.

Нитрид бериллия Be_3N_2 получается при нагревании бериллия в атмосфере азота. Он бесцветен, очень тверд и тугоплавок ($\sim 2200^\circ\text{C}$).

Все соединения бериллия ядовиты, ядовита также пыль металлического бериллия.

2.3. Химические свойства и области применения магния.

Электронная конфигурация невозбужденного атома – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

Валентные электроны наружного слоя определяют валентность и объясняют типичные характер восстановительных реакций, в которые вступает

магний.Строение внешних электронных оболочек атома Mg ($3s^2$) соответствует его нульвалентному состоянию (Mg^0); обычное возбужденное состояние атома – $3s^1 3p^1$ (Mg^{2+}).

Распространение в природе.

Природный магний состоит из трех природных изотопов ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%) и ^{26}Mg (11,29%).Магний входит в состав кристаллических горных пород. Большое количество магния содержится в водах морей и океанов. Магний в пресной воде, обуславливает, наряду с кальцием, ее жесткость. Магний всегда содержится в растениях, так как входит в состав хлорофиллов. В природе магний встречается в таких минералах, как оливин MgSO_4 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, магнезит MgCO_3 , карналит $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Рис.2.4. Минералы : оливин , доломит, магнезит, карналит

Металлический магний получают электролизом расплава дихлорида магния или карналита. Основное использование магний находит в производстве легких сплавов. Самый важный из них - сплав электрон (3-10% Al, 0.2-3% Zn, остальное -Mg) - характеризуется высокой прочностью при малой плотности (1.8 г/см^3), из-за чего он применяется в ракетной технике и авиастроении. Магний используется как восстановитель в производстве многих других металлов методом металлотермии. Смесь порошка магния с окислителями применяют для осветительных целей (осветительные и зажигательные ракеты, снаряды, фото- и осветительная техника). На воздухе магний быстро покрывается защитной оксидной пленкой. При нагревании магний сгорает, образуя оксид магния MgO и немного нитрида магния Mg_3N_2 . В кислотах магний растворяется с выделением водорода.

Оксид магния MgO получают термическим разложением магнезита MgCO_3 . MgO - белый рыхлый и очень тугоплавкий материал ($\sim 3000^\circ\text{C}$), вследствие чего его используют в производстве огнеупорных тиглей, труб, кирпичей. Оксид магния обладает коэффициентом диффузного отражения, практически равным 100 %, что позволяет использовать его как эталон при разработке равномерно отражающих свет покрытий.

Сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - горькая растворимая в воде (в отличие от сульфатов других щелочно-земельных металлов) соль, содержится в морской воде, горький вкус которой как раз обусловлен ионами Mg^{2+} .

Дихлорид магния MgCl_2 применяется для получения Mg или магнезимального цемента. Этот цемент получают смешиванием прокаленного MgO с 30%-ным водным раствором MgCl_2 . Спустя некоторое время такая смесь твердеет, образуя плотную массу, поддающуюся полировке.

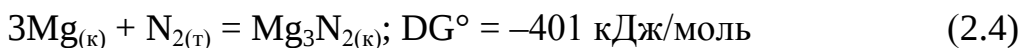
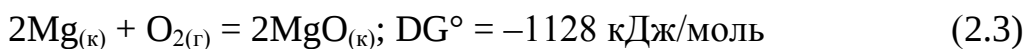
Природные силикаты магния - тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Асбест-волоконный огнестойкий материал с малой теплопроводностью, из него получают теплоизоляционные материалы.

Основные физические свойства

Магний – серебристо-белый блестящий металл, сравнительно мягкий и пластичный, хороший проводник тепла и электричества. На воздухе он покрывается оксидной пленкой, придающей ему матовый цвет.

Химические свойства

Mg активно реагирует с большинством неметаллов, особенно при нагревании

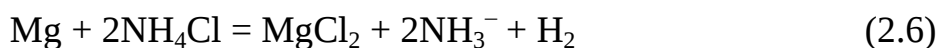


(воспламеняется в присутствии галогенов и влаги)

При действии водорода под давлением 200 атм при 150°C магний образует гидрид MgH_2

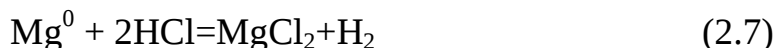


Магний разрушается под действием горячего концентрированного раствора хлорида аммония



При действии водяного пара продуктами являются оксид или гидроксид магния и водород

Магний легко реагирует с кислотами, давая соответствующие соли:



Химические свойства оксида магния

Оксид ма́гния (жжёная магнезия, периклаз) — химическое соединение с формулой MgO , бесцветные кристаллы, нерастворимые в воде, пожаро- и взрывобезопасен

Оксид магния получают обжигом минералов магнезита и доломита:



Легко реагирует с разбавленными кислотами и водой с образованием солей и Mg(OH)_2 :



Химические свойства гидроксида магния

Разложение при нагревании до 350 °С:



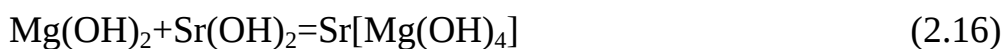
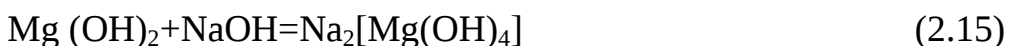
Взаимодействие с кислотами с образованием солей и воды : (реакция нейтрализации)



Взаимодействие с кислотными оксидами с образованием соли и воды:

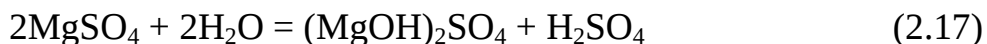


Взаимодействие с горячими концентрированными растворами щелочей с образованием гидроксомагнезатов:



Химические свойства солей магния

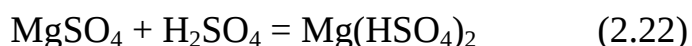
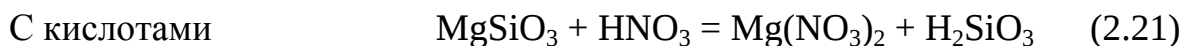
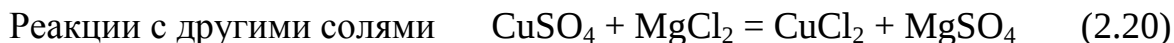
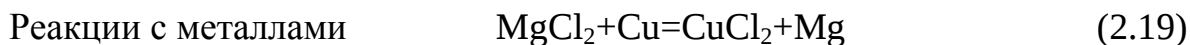
Большинство солей магния хорошо растворимо в воде, например сульфат магния



мало растворимы MgF_2 , MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и некоторые двойные соли.



Комплексные соединения магния малоустойчивы и образуются обычно только в щелочной среде



2.4. Химические свойства кальция, стронция и бария. Вяжущие материалы. Кальций получают электролизом расплава CaCl_2 , а стронций и барий -алюмотермическим методом из их оксидов. Из-за больших размеров и сравнительно малых потенциалов ионизации эти элементы очень активны, поэтому в элементарном состоянии их хранят в запаянных сосудах под слоем керосина. Соединения стронция и бария сильно напоминают таковые кальция.

Кальций. Это один из наиболее распространенных элементов на Земле (~3 мас. % в земной коре). В природе он встречается в составе различных силикатов и алюмосиликатов, кальцита (карбоната кальция) CaCO_3 (основа известняка, мела и мрамора), гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 , фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, флюорита CaF_2 .



Рис.2.5. Внешние виды металла кальция

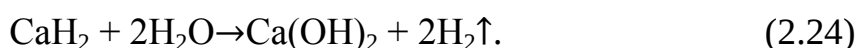
На воздухе кальций быстро покрывается слоем оксида. С холодной водой кальций реагирует медленно, а с горячей достаточно активно, вытесняя водород. Кальций реагирует с галогенами, серой, азотом. Он

восстанавливает из оксидов многие металлы: уран, хром, цирконий, цезий, рубидий. Кальций используется для удаления следов воды из сталей, а также как легирующая добавка к сплавам свинца. При нагревании в струе водорода кальций образует гидрид.



Рис.2.6. Минералы кальция

Соединения кальция. Гидрид кальция CaH_2 - белое вещество, которое бурно реагирует с водой с выделением водорода:



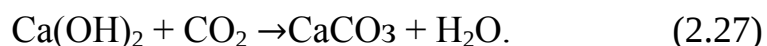
По этой причине он используется для получения водорода. Эта реакция настолько эффективна, что CaH_2 применяют для осушения даже солей-кристаллогидратов.

Оксид кальция CaO - огнестойкое белое тугоплавкое ($\sim 2600^\circ\text{C}$) вещество, называемое негашеной или жженой известью. Название жженая известь связано со способом получения CaO обжигом CaCO_3 - мела или известняка:



Поскольку эта реакция обратима, для смещения равновесия вправо необходимо удалять CO_2 . При взаимодействии с водой образуется гашеная известь Ca(OH)_2 : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$. (2.26)

Ca(OH)_2 плохо растворяется в воде, насыщенный раствор Ca(OH)_2 называется известковой водой. Смесь известковой воды с песком называется известковым раствором и используется в строительстве для скрепления кирпичей, для оштукатуривания стен. Затвердевание происходит из-за образования CaCO_3 в результате поглощения CO_2 из воздуха и испарения воды:



Известь является не единственным вяжущим материалом. Таковыми являются также цементы, гипсовые материалы. Цементы - это силикаты и алюмосиликаты кальция, в состав которых входят Si и Al - элементы, способные образовывать цепочечные полимеры. К гипсовым материалам относятся жженный гипс (алебастр) $(2\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. При перемешивании алебаstra с водой происходит присоединение воды с кристаллизацией всей массы:



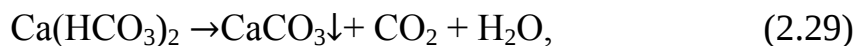
Это обеспечивает широкое применение гипса (алебаstra) в строительстве, для изготовления слепков с различных предметов.

2.5. Жесткость воды и способы ее умягчения.

Различные соли (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды) кальция, магния и железа делают воду жесткой. В жесткой воде ускоряется коррозия металлов, снижается моющая способность мыла, в ней плохо развариваются мясо и овощи, жесткая вода непригодна для питья. При нагревании жесткой воды на внутренних поверхностях котлов, обогревательных батарей образуется накипь, которая имеет очень низкую теплопроводность, из-за чего названные устройства перестают выполнять те функции, которые на них возлагались изначально.

Различают карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную) жесткость воды. Карбонатная жесткость воды обусловлена присутствием в

воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Существует по меньшей мере 2 способа ее устранения. Во-первых, это нагревание воды до 70-80°C:

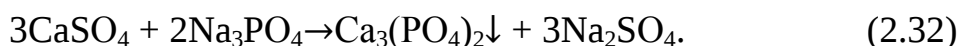
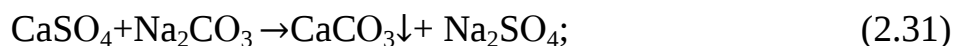


во-вторых, это добавление $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



В обоих случаях гидрокарбонаты переходят в выпадающие в осадок карбонаты.

Некарбонатная жесткость воды связана с наличием в воде таких солей, как CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 . Жесткость этого типа устраняется, например, использованием ионообменных смол (катионитов, анионитов). В этом случае катионы Ca^{2+} и Mg , находящиеся в воде, обмениваются на катионы Na^+ катионита. Существуют и химические методы снижения некарбонатной жесткости воды:



Общая жесткость воды равна сумме постоянной и гидрокарбонатной жесткости и выражается суммой числе милли эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1л воды (мкВ/л соответствует 2,8°C жесткости). Вода содержащая до 4 мэкв/л, считается мягкой, от 4-12 мэкв/л жесткой, свыше 12 экв/л очень жесткой.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ II

Элементы главной подгруппы II группы Периодической системы элементов.

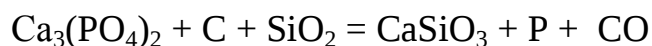
1. При прокаливании 60 г кристаллогидрата сульфата кальция выпарилось 12.56 мл воды. Вывести формулу кристаллогидрата. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. При кипячении 500 г воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпал осадок массой 7.0 мг. Какова массовая доля гидрокарбоната кальция в воде?
3. Написать электронные формулы щелочноземельных элементов. Дать ответ, почему они так называются.
4. При разложении 28.4 г смеси карбонатов кальция и магния выделилось 13.2 г углекислого газа. Каковы массовые доли, в %, названных карбонатов в исходной смеси?

5. Как получить гидрокарбонат кальция из металлического кальция, воды и углекислого газа? Написать уравнения реакций.
6. Какими реакциями можно доказать амфотерность гидроксида бериллия?
7. Сколько литров углекислого газа можно получить из 500 г известняка, который содержит 25 % примесей?
8. При прокаливании 50 кг карбоната кальция его масса уменьшилась на 4.7 кг. Вычислить массовую долю разложившегося карбоната кальция. 90,6.
9. Жесткая вода содержит 40 мг/л гидрокарбоната кальция и 12 мг/л сульфата кальция. Найти массу карбоната натрия, который потребуется для полного умягчения 1 т такой воды?
10. При прокаливании смеси карбоната цинка и оксида цинка массой 3.2 г получено 2.5 г ZnO. Чему равны массы компонентов в исходной смеси?
11. Сколько литров воды надо добавить к порошку алебастра, чтобы получить 10.88 кг закристаллизовавшейся штукатурной массы?
12. Объяснить линейный характер пространственной структуры молекул дихлорида бериллия.
13. Описать области применения бериллия и его оксида. На чем основано их практическое использование?
14. Описать области применения магния и его оксида. На чем основано их практическое использование?
15. Определить, в тальке или асбесте выше массовая доля оксида магния.
16. Сколько граммов жженой извести и воды необходимо взять для получения 148 г гашеной извести?
17. Сколько кальция потребуется для получения 48 г: а) гидрида кальция; б) карбида кальция; в) нитрида кальция?
18. Чем отличается гидроксид бериллия от гидроксидов кальция, стронция и бария?
19. Описать способы умягчения жесткой воды.
20. Составить уравнения реакций следующих превращений:
 $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Какой объем водорода (л.мл.) выделяется при взаимодействии кальция массой 2 гр. с избытком воды?
A. 1,12 B. 22,4 C. 11,2 D. 2,24 E. 5,6
2. В ионе Ca^{2+} число полностью заполненных электронами уровней и подуровней равно?
A. 2,5 B. 3,6 C. 3,5 D. 2,6 E. 2,4
3. Сколько гр. магния должно прореагировать с 2,24 л. кислорода, если образуется пероксид магния?
A. 48 г. B. 2,4 г. C. 36 г. D. 26 г. E. 28 г.
4. Сколько молей оксида бария образуется при сгорании 68,5 г. бария?
A. 0,5 B. 0,75 C. 1,0 D. 0,25 E. 2,0
5. Вычислите массу вещества, выделившегося на аноде, если при электролизе расплава хлорида бария образовался барий массой 34,25г.
A. 35,5 B. 17,75 C. 71,0 D. 23,43 E. 46,86
6. Вычислите количество молей водорода, образовавшегося при электролизе раствора хлорида кальция, если в результате образовался гидроксид кальция массой 18,5г.
A. 0,15 B. 0,55 C. 1,55 D. 0,25 E. 2,5
7. Укажите электронную формулу иона магния.
A. $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{p}^4$ B. $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{p}^6 3\text{S}^2 3\text{p}^1$
C. $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{p}^6$ D. $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{p}^6 3\text{S}^2$
8. Определите число протонов, нейтронов, электронов у атома бериллия
A. 4,4,4 B. 4,5,4 C. 4,4,5 D. 5,5,4
9. Укажите вещества X, Y, Z, участвующие в следующих превращениях:
 $\text{Ba} \xrightarrow{\text{X}} \text{BaO} \xrightarrow{\text{Y}} \text{Ba(OH)}_2 \xrightarrow{\text{Z}} \text{Ba(NO}_3)_2$
A. O_2 , H_2O , NaNO_2 B. O_2 , H_2 , NaNO_2
C. O_2 , H_2O , HNO_3 D. O_2 , H_2O , HNO_2
E. O_2 , H_2O , N_2O_5

10. Вычислить сумму коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции:



A. 24 B. 26 C. 27 D. 29 E. 39

11. Какой объем водорода (л.,мл.) выделяется при взаимодействии цинка массой 2 г. с избытком воды?

A. 0,67 B. 0,76 C. 0,26
D. 2,62 E. 0,38

12. В ионе Zn^{2+} число полностью заполненных электронами уровней равно?

A. 2 B. 3 C. 5 D. 6 E. 4

13. Сколько г. цинка должно прореагировать с 2,24 л. кислорода, если образуется оксид цинка?

A. 4,6 г. B. 2,4 г. C. 6,6 г. D. 5,6 г. E. 6,5 г.

14. Сколько молей оксида бария образуется при сгорании 68,5 г. бария?

A. 0,2 B. 0,72 C. 0,05 D. 0,25 E. 0,4

15. Вычислите массу вещества, выделившегося на аноде, если при электролизе расплава хлорида цинка образовался цинк массой 16,25 г.

A. 35,5 B. 17,75 C. 71,0 D. 23,43 E. 46,86

16. Вычислить сумму коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции: $\text{ZnS} + \text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$

A. 14 B. 16 C. 7 D. 9 E. 12

17. Сколько CaSO_4 по массе содержится в 1 м³ воды, если жесткость этой воды составляет 5 мэкв/дм³?

A. 540 B. 340 C. 440 D. 360 E. 460

18. Какую массу соды надо добавить к 250 дм³ воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 4 мэкв/дм³?

A. 35 B. 53 C. 88 D. 63 E. 36

ГЛАВА III. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.

3.1. Особенности III группы Периодической системы.

Групповые физические и химические свойства элементов главной подгруппы.

III группа является самой большой группой Периодической системы, так как она включает в себя, кроме 5 элементов главной подгруппы и 4 элементов побочной подгруппы, также лантаноиды (элементы с порядковыми номерами от 58 до 71) и актиноиды (элементы с номерами от 90 до 103). К элементам главной подгруппы относятся бор, алюминий, галлий, индий и таллий (табл. 3.1). Ни один из них не встречается в природе в элементарном состоянии.

Как следует из данных по энергии ионизации (таблица 3.1.), с ростом атомного номера металлические свойства элементов усиливаются. Так, B_2O_3 в ряду оксидов элементов подгруппы демонстрирует кислотный характер, Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 амфотерный, а Tl_2O_3 - основной. Наиболее важными в практическом отношении являются бор и алюминий. Электронная конфигурация элементов подгруппы s^2p^1 поэтому основной степенью окисления элементов является +3, однако у таллия она может быть равна и +1.

Таблица 3.1.

Групповые свойства элементов главной подгруппы III группы ПСЭ.

Элемент	B	Al	Ga	In	Tl
Порядковый номер	5	13	31	49	81
Энергия ионизации, эВ	8.30	5.99	6.0	5.79	6.11
Радиус атома, нм	0.091	0.143	0.139	0.166	0.171
Плотность, г/см ³	2.34	2.70	5.90	7.31	11.85
Температура плавления, °C	2075	660	29.8	156.4	304
Температура кипения, °C	3700	2500	2205	2000	1475
Металлические свойства	Увеличиваются →				

3.2. Индивидуальные свойства бора, алюминия, галлия, индия и таллия.

Бор. В природе встречается (орто) борная кислота H_3BO_3 . В элементарном состоянии бор является полупроводником. Он имеет три кристаллических модификации, состоящие из икосаэдров, включающих 12 атомов бора. Восстановлением оксида бора магнием элементарный бор может быть получен в виде аморфного порошка. По твердости бор уступает только алмазу. Третий потенциал ионизации достаточно велик (37.9 эВ), поэтому бор не образует катионов и ионных соединений. Для бора характерно образование ковалентных соединений. Казалось бы, с учетом электронной конфигурации $2s^2 2p^1$ бор мог бы быть одновалентным, однако он образует 3 ковалентных связи, направленные тригональное (за счет sp^2 - гибридизации).

Бор в природе

В природе - $6 \cdot 10^{-4}$

Входит в состав более 80 минералов. Наиболее известный – турмалин. Соединения известны более 1000 лет. Первое используемое соединение – бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Является одним из пяти важнейших микроэлементов, ускоряет созревание семян, повышает урожайность.

Химический элемент

Впервые выделен в 1836 г. Ж Гей-Люссак и Л. Тенар. Изотопов – 6, в природе – 2.

Электронная формула – $1s^2 2s^2 p^1$. Возможно состояние sp^2 .

Степени окисления - 0, +3. $E_i = 8,3$ эВ (804,8 КДж/моль)

Простое вещество Модификации бора.

Формула - B_n . Твердое вещество. Нет единого мнения о числе модификаций. Обычно содержит примеси. Модификации бора резко различаются по свойствам из-за содержания примесей, которые не удаляются.

Кристаллический бор – черного цвета $t_{\text{пл.}} = 2300^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} \sim 2550^\circ\text{C}$, диамагнетик, полупроводник. Аморфный бор – цвет меняется от бурого до черного, температуры плавления и кипения колеблются около 2300 и 3000°C . Чистый бор по прочности не уступает алмазу.

Получение бора.

Металлотермия:



полученный бор быстро промывают в растворах щелочи, соляной и плавиковой кислот, хранить в инертной атмосфере

Восстановление из галогенидов:



Наиболее чистый – термическим разложением бромид бора на танталовой проволоке при 1500⁰С.

Алюминий.

Лёгкий, прочный, стойкий к коррозии и функциональный – именно это сочетание качеств сделало алюминий главным конструкционным материалом нашего времени. Алюминий есть в домах, в которых мы живем, автомобилях, поездах и самолетах, на которых мы преодолеваем расстояния, в мобильных телефонах и компьютерах, на полках холодильников и в современных интерьерах. А ведь еще 200 лет назад об этом металле мало что было известно. Алюминий обладает достаточно высокой электропроводностью и наименьшей плотностью среди других металлов. Он ценится за высокую коррозионную стойкость и лёгкость. На поверхности изделий алюминия образуется тонкая оксидная плёнка, которая и защищает металл от дальнейшего окисления. Некоторые алюминиевые сплавы обладают большой твёрдостью, тугоплавкостью и жаропрочностью и проявляют другие полезные качества, в виду образования алюминидов (интерметаллических сплавов). Название «Алюминий» происходит от лат. «alumen» - так еще за 500 лет до н. э. назывались алюминиевые квасцы (двойной сульфат калия-алюминия $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), которые применялись как протрава при крашении тканей и для дубления кожи. Алюминий впервые был открыт в 1825г. Х. Эрстедом и выделен в чистом виде в 1827г. немецким химиком Ф. Вёлером. И прошло еще полвека, прежде чем началось его промышленное производство.

АЛЮМИНИЙ (лат. Aluminium) – серебристо-белый легкий металл, 13-й элемент периодической таблицы Менделеева. Элемент алюминий расположен в III группе, главной «А» подгруппе, 3 периоде периодической системы Менделеева.

В природе представлен лишь одним стабильным нуклидом ^{27}Al . Искусственно получен ряд радиоактивных изотопов алюминия, наиболее долгоживущий – ^{26}Al имеет период полураспада 720 тысяч лет.

Его соседом слева в таблице является магний – типичный металл, а справа – кремний – уже неметалл. Следовательно, алюминий должен проявлять свойства некоторого промежуточного характера и его соединения являются амфотерными.

По распространённости в природе алюминий занимает 3-е место среди элементов, уступая только кислороду и кремнию. Процент содержания алюминия в земной коре по данным различных исследователей составляет от 7,45 до 8,14 % от массы земной коры.

При этом алюминий не встречается в природе в чистом виде из-за своей высокой химической активности. На сегодняшний день известно почти 300 различных соединений и минералов алюминия – от полевого шпата, являющегося основным породообразующим минералом на Земле, до рубина, сапфира или изумруда, уже не столь распространенных.

Промышленное значение имеют боксит, алунит и нефелин.

Некоторые минералы алюминия:

- Нефелины — $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- Бокситы — алюминиевая руда $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (встречается, как правило, с примесями оксидов кремния SiO_2 , железа Fe_2O_3 , карбонатом кальция CaCO_3)
- Алуниты — $(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$
- Каолинит — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Глинозёмы (смеси каолинов с песком SiO_2 , известняком CaCO_3 , магнезитом MgCO_3)
- Корунд — Al_2O_3

- Полевой шпат (ортоклаз) — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
- Берилл — $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
- Криолит — $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$

Важнейшим минералом, служащим сырьём для производства алюминия, являются бокситы — это глинистая горная порода, состоящая из разнообразных модификаций гидроксида алюминия с примесью оксидов железа, кремния, титана, серы, галлия, хрома, ванадия, карбонатных солей кальция, железа и магния — чуть ли не половины таблицы Менделеева.

Из бокситов получают глинозём. Это оксид алюминия Al_2O_3 , который имеет форму белого порошка и из которого путем электролиза на алюминиевых заводах производят металл. В среднем из 4-5 тонн бокситов производится 1 тонна алюминия.

Богаты алюминием также алунит (квасцовый камень) $(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, нефелин $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Большинство минералов алюминия — это алюмосиликаты, из которых и образована в основном земная кора. При их выветривании образуется глина, основу которой составляет минерал каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Примеси железа обычно окрашивают глину в бурый цвет, но встречаются и белая глина — каолин, которую применяют для изготовления фарфоровых и фаянсовых изделий.

Рубины, сапфиры, изумруды и аквамарин также являются минералами алюминия.

Первые два относятся к корундам — это оксид алюминия (Al_2O_3) в кристаллической форме, часто окрашенный примесями в разные цвета. Он обладает природной прозрачностью, а по прочности уступает только алмазам.

Синяя разновидность корунда (примесь титана и железа) называется сапфиром, красная (примесь хрома) — рубином. Разные примеси могут окрашивать так называемый благородный корунд также в зеленый, желтый, оранжевый, фиолетовый и другие цвета и оттенки.

Пуленепробиваемые стекла, иллюминаторы в самолетах, экраны смартфонов производятся именно с применением сапфира.

А один из менее ценных минералов корунда – наждак используется как абразивный материал, в том числе для создания наждачной бумаги.

Представляет собой самый распространенный металл, его содержание в земной коре достигает 8 мас. %. Для промышленных нужд алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 , который входит в состав бокситов $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Основная масса алюминия в земной коре приходится на каолин и каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Алюминий - серебристо-белый металл, плавящийся при $660^\circ C$, обладающий высокой тепло- и электропроводностью. Он отличается исключительно высокой пластичностью, вследствие чего из него в больших объемах получают проволоку и фольгу.

Алюминий является основой легких сплавов (дуралюминий, силумин и т. п.), которые находят широкое применение в ракетной технике, в авиа-, автомобиле-, судо- и приборостроении.

Галлий.

Галлий — элемент 13-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы третьей группы) четвертого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 31. Обозначается символом Ga (лат. Gallium). Относится к группе лёгких металлов. Простое вещество галлий — мягкий хрупкий металл серебристо-белого (по другим данным светло-серого) цвета с синеватым оттенком .



Рис.3.1. Внешние виды металла галлия

История открытия галлия

Существование галлия было научно предсказано Д. И. Менделеевым. При создании периодической системы химических элементов в 1869 г. он, основываясь на открытом им Периодическом законе, оставил вакантные места в третьей группе для неизвестных элементов — аналогов алюминия и кремния (экаалюминий и экасилиций). Менделеев, основываясь на свойствах соседних, хорошо изученных элементов, достаточно точно описал не только важнейшие физические и химические свойства, но и метод открытия — спектроскопия. В частности, в статье, датированной 11 декабря (29 ноября по старому стилю) 1870 года, опубликованной в «Журнале Русского химического общества» [3] Менделеев указал, что атомный вес экаалюминия близок к 68, удельный вес около 6 г/см³. В металлическом состоянии металл будет легкоплавок.

Вскоре галлий был открыт, выделен в виде простого вещества и изучен французским химиком Полем Эмилем Лекоком де Буабодраном. 20 сентября 1875 года. На заседании Парижской академии наук было зачитано письмо Лекока де Буабодрана об открытии нового элемента и изучении его свойств. В письме сообщалось, что 27 августа 1875 года между 3 и 4 часами вечера он обнаружил признаки нового простого тела в образце цинковой обманки, привезенном из рудника Пьерфитт в долине Аржелес (Пиренеи). Так, исследуя спектр образца, Лекок де Буабодран выявил две новые фиолетовые линии, свидетельствующие о присутствии в минерале неизвестного элемента. В этом же письме он предложил назвать новый элемент Gallium[4]. Выделение элемента было сопряжено с немалыми трудностями, поскольку содержание нового элемента в руде было меньше 0,2 %. В итоге Лекоку де Буабодрану удалось получить новый элемент в количестве менее 0,1 г и исследовать его. По свойствам новый элемент оказался сходен с цинком.

Происхождение названия.

Поль Эмиль Лекок де Буабодран назвал элемент в честь своей родины Франции, по её латинскому названию — Галлия (Gallia).

Существует недокументированная легенда, что в названии элемента его первооткрыватель неявно увековечил и свою фамилию (Lecoq). Латинское название элемента (Gallium) созвучно gallus — «петух» (лат.). Примечательно, что именно петух le coq (франц.) является символом Франции.

Нахождение в природе

Среднее содержание галлия в земной коре — 19 г/т. Галлий — типичный рассеянный элемент, обладающий двойной геохимической природой. Ввиду близости его кристаллохимических свойств с главными породообразующими элементами (Al, Fe и др.) и широкой возможности изоморфизма с ними галлий не образует больших скоплений, несмотря на значительную величину кларка. Выделяются следующие минералы с повышенным содержанием галлия: сфалерит (0 — 0,1 %), магнетит (0 — 0,003 %), касситерит (0 — 0,005 %), гранат (0 — 0,003 %), берилл (0 — 0,003 %), турмалин (0 — 0,01 %), сподумен (0,001 — 0,07 %), флогопит (0,001 — 0,005 %), биотит (0 — 0,1 %), мусковит (0 — 0,01 %), серицит (0 — 0,005 %), лепидолит (0,001 — 0,03 %), хлорит (0 — 0,001 %), полевые шпаты (0 — 0,01 %), нефелин (0 — 0,1 %), гекманит (0,01 — 0,07 %), натролит (0 — 0,1 %). Концентрация галлия в морской воде $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л[6].

Получение

Для галлия известен редкий минерал галлит CuGaS_2 (смешанный сульфид меди и галлия). Его следы постоянно встречаются со сфалеритом, халькопиритом и германитом[8]. Значительно бóльшие его количества (до 1,5 %) были обнаружены в золе некоторых каменных углей. Однако основным источником получения галлия служат растворы глинозёмного производства при переработке боксита (обычно содержащие незначительные его примеси (до 0,1 %)) и нефелина. Галлий также можно получить с помощью переработки полиметаллических руд, угля. Извлекается он электролизом щёлочных жидкостей, являющихся промежуточным продуктом переработки природных бокситов на технический глинозём. Концентрация галлия в щелочном алюминатном растворе после разложения

в процессе Байера: 100—150 мг/л, по способу спекания: 50—65 мг/л. По этим способам галлий отделяют от большей части алюминия карбонизацией, концентрируя в последней фракции осадка. Затем обогащённый осадок обрабатывают известью, галлий переходит в раствор, откуда черновой металл выделяется электролизом. Загрязнённый галлий промывают водой, после этого фильтруют через пористые пластины и нагревают в вакууме для того, чтобы удалить летучие примеси. Для получения галлия высокой чистоты используют химический (реакции между солями), электрохимический (электролиз растворов) и физический (разложение) методы. В очень чистом виде (99,999 %) он был получен путём электролитического рафинирования, а также восстановлением водородом тщательно очищенного GaCl_3 .

Представляет собой серебристо-белый металл, плавящийся в руке (температура плавления равна $29,8^\circ\text{C}$). Получают его как побочный продукт производства алюминия из бокситов и цинка из цинковых промышленных концентратов. Галлий реагирует с галогенами, серой, растворяется в кислотах и щелочах. Используется в качестве легирующей добавки полупроводников.

Изотопы галлия.

Природный галлий состоит из двух стабильных изотопов ^{69}Ga (60,11 ат. %) и ^{71}Ga (39,89 ат. %). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов равно для них $2,1 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ и $5,1 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$, соответственно[2].

Помимо известно 29 искусственных радиоактивных изотопов галлия с массовыми числами от ^{56}Ga до ^{86}Ga и по крайней мере 3 изомерных состояний ядер.

Наиболее долгоживущие изотопы галлия это ^{67}Ga (период полураспада 3,26 суток) и ^{72}Ga (период полураспада 14,1 часов).

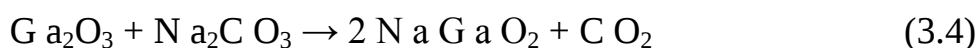
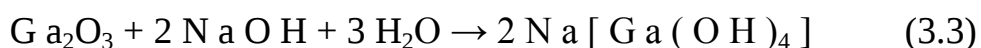
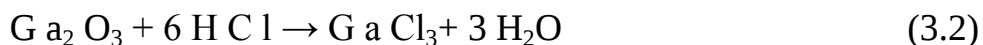
Основные соединения.

Ga_2H_6 — летучая жидкость, $t_{\text{пл}} -21,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 139^\circ\text{C}$. В эфирной суспензии с гидридом лития или таллия образует соединения LiGaH_4 и TlGaH_4 .

Образуется в результате обработки тетраметилдигаллана триэтиламиноом. Имеются банановые связи, как и в диборане.

$\Delta H^{\circ}298(\text{обр}) -1089,10 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^{\circ}298(\text{обр}) -998,24 \text{ кДж/моль}$; $S^{\circ}298 84,98 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Ga_2O_3 — белый или жёлтый порошок, $t_{\text{пл}} 1795 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Существует в виде двух модификаций. $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ — бесцветные тригональные кристаллы с плотностью $6,48 \text{ г/см}^3$, малорастворимые в воде, растворимые в кислотах. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ — бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $5,88 \text{ г/см}^3$, малорастворимые в воде, кислотах и щёлочах. Получают нагреванием металлического галлия на воздухе при $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ или в атмосфере кислорода, или прокаливанием нитрата или сульфата галлия. Проявляют амфотерные свойства, хотя основные свойства, по сравнению с алюминием, усилены:



Индий. Очень мягкий металл (режется ножом), плавящийся при $156,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Получают его электролизом водных растворов солей индия и — как побочный продукт — из руд цинка. Он реагирует с металлами и серой, растворяется в кислотах. Индий используется также как добавка для легирования полупроводников.

Таллий.

Таллий (лат. Thallium), Tl, химический элемент III группы периодической системы Менделеева, атомный номер 81, атомная масса 204,37; на свежем разрезе серый блестящий металл; относится к редким рассеянными элементам. В природе элемент представлен двумя стабильными изотопами ^{203}Tl (29,5%) и ^{205}Tl (70,5%) и радиоактивными изотопами ^{207}Tl — ^{210}Tl — членами радиоактивных рядов. Искусственно получены радиоактивные изотопы ^{202}Tl ($T_{1/2} = 12,5 \text{ сут}$), ^{204}Tl ($T_{1/2} = 4,26 \text{ года}$), ^{206}Tl ($T_{1/2} = 4,19 \text{ мин}$) и другие. Таллий открыт в 1861 году У. Круксом в шламе сернокислотного производства спектроскопическим методом по характерной зеленой линии в спектре (отсюда название: от греч. thallos — молодая, зеленая

ветка). В 1862 году французский химик К. О. Лами впервые выделил Таллий и установил его металлическую природу.



Рис.3.2.Таллий

Получение Таллия. В промышленного масштабах технический Таллий получают попутно при переработке сульфидных руд цветных металлов и железа. Его извлекают из полупродуктов свинцового, цинкового и медного производств. Выбор способа переработки сырья зависит от его состава. Например, для извлечения Таллия и других ценных компонентов из пылей свинцового производства проводится сульфатизация материала в кипящем слое при 300-350 °С. Полученную сульфатную массу выщелачивают водой, и из раствора экстрагируют Таллий 50%-ным раствором трибутилфосфата в керосине, содержащим иод, а затем реэкстрагируют серной кислотой (300 г/л) с добавкой 3%-ной перекиси водорода. Из реэкстрактов металл выделяют цементацией на цинковых листах. После переплавки под слоем едкого натра получают Таллий чистотой 99,99%. Для более глубокой очистки металла применяют электролитическое рафинирование и кристаллизационную очистку.

Физические свойства. Таллия. Таллий мягкий металл, на воздухе легко окисляется и быстро тускнеет. Таллий при давлении 0,1 Мн/м² (1 кгс/см²) и температуре ниже 233 °С имеет гексагональную плотноупакованную решетку ($a=3,4496\text{\AA}$; $c = 5,5137\text{\AA}$), выше 233 °С - объемноцентрированную кубическую ($a = 4,841\text{\AA}$), при высоких давлениях 3,9 Гн/м² (39000 кгс/см²) - гранецентрированную кубическую; плотность 11,85г/см³; атомный радиус

1,71Å, ионные радиусы: Tl^+ 1,49 Å, Tl^{3+} 1,05 Å; $T_{пл}$ 303,6 °C; $T_{кип}$ 1457 °C, удельная теплоемкость 0,130 кдж/(кг·K) [0,031 кал/(г·°C)] при 20-100 °C; температурный коэффициент линейного расширения $28 \cdot 10^{-6}$ при 20 °C и $41,5 \cdot 10^{-6}$ при 240-280 °C; теплопроводность 38,94 Вт/(м ·K) [0,093 кал/(см·сек·°C)]. Удельное электросопротивление при 0 °C ($18 \cdot 10^{-6}$ ом ·см); температурный коэффициент электросопротивления $5,177 \cdot 10^{-3} - 3,98 \cdot 10^{-3}$ (0-100 °C). Температура перехода в сверхпроводящее состояние 2,39 К. Таллий диамагнитен, его удельная магнитная восприимчивость $-0,249 \cdot 10^{-6}$ (30 °C).

Таллий - мягкий, тяжелый металл серебристо-белого цвета. На воздухе быстро тускнеет из-за образования на своей поверхности оксидной пленки. Он достаточно медленно растворяется в серной и соляной кислотах. Следует помнить, что соединения таллия ядовиты. Получают таллий электролизом его солей и как побочный продукт из пирита и медистых сланцев.

Химические свойства Таллия. Конфигурация внешней электронной оболочки атома Tl $6s^2 6p^1$; в соединениях имеет степень окисления +1 [Tl (I)] и +3 [Tl (III)]. Таллий взаимодействует с кислородом и галогенами уже при комнатной температуре, с серой и фосфором при нагревании. Хорошо растворяется в азотной, хуже в серной кислотах, не растворяется в галогенводородных, муравьиной, щавелевой и уксусной кислотах. Не взаимодействует с растворами щелочей; свежеперегнанная вода, не содержащая кислорода, не действует на Таллий. Основные соединения с кислородом: оксид (I) Tl_2O и оксид (III) Tl_2O_3 . Оксид Таллия (I) и соли Tl (I) нитрат, сульфат, карбонат - растворимы; хромат, бихромат, галогениды (за исключением фторида), а также оксид Таллия (III) - малорастворимы в воде. Tl (III) образует большое число комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. Галогениды Tl (III) хорошо растворимы в воде. Наибольшее практическое значение имеют соединения Tl (I).

Применение Таллия. В технике Таллий применяется главным образом в виде соединений. Монокристаллы твердых растворов галогенидов $TlBr - TlI$ и $TlCl - TlBr$ (известные в технике как КРС-5 и КРС-6) используют для изготовления оптических деталей в приборах инфракрасной техники;

кристаллы TlCl и TlCl-TlBr - в качестве радиаторов счетчиков Черенкова. Tl_2O входит в состав некоторых оптических стекол; сульфиды, окисульфиды, селениды, теллуриды - компоненты полупроводниковых материалов, использующихся при изготовлении фотосопротивлений, полупроводниковых выпрямителей, видиконов. Водный раствор смеси муравьино- и малоновокислого Таллия (тяжелая жидкость Клеричи) широко применяют для разделения минералов по плотности. Амальгама Таллия, затвердевающая при -59°C , применяется в низкотемпературных термометрах. Металлический Таллий используют для получения подшипниковых и легкоплавких сплавов, а также в кислородомерах для определения кислорода в воде. ^{204}Tl в качестве источника β -излучений применяют в радиоизотопных приборах.

3.3. Химические свойства бора и его основные соединения: гидриды (бораны), бориды, борный ангидрид, борные кислоты.

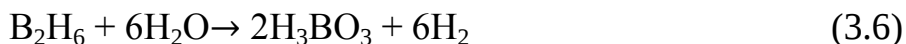
Химические свойства.

Бор-инертен, при обычных условиях взаимодействует только со фтором. При нагревании до $400-700^\circ\text{C}$ – с хлором, серой, азотом, кислородом, восстановитель. С водородом не взаимодействует. При сильном нагревании восстановительная активность проявляется по отношению к оксидам. (кремния, фосфора, углерода, водорода) Горячие концентрированные кислоты (азотная, серная, «царская водка») переводят бор в кислоту H_3BO_3 . При сплавлении со щелочами в присутствии окислителя образует бораты



Говоря о химических свойствах бора, остановимся лишь на некоторых его соединениях. Соединения бора с водородом, гидриды бора, называют также боранамй. К ним относятся: газ B_2H_6 , жидкости B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , а также твердое тело $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ - самое стабильное соединение среди боранов. Химия соединений бора с водородом - бурно развивающаяся область неорганической химии. Получение все новых боранов - интересная научная задача, перспективная также и с практической точки зрения. Дело в

том, что при сжигании боранов теплоты выделяется гораздо больше, чем в случае традиционных углеводородов. Так, сжигание 1 г диборана B_2H_6 дает 73.2 кДж теплоты, а 1 г этана C_2H_6 - только 31.4 кДж. В реакции с водой диборан дает (орто)борную кислоту и водород:



Галогениды бора

Известны для всех галогенов BF_3 BCl_3 BBr_3 BI_3

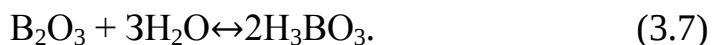
Ковалентные молекулярные соединения. Акцепторы электронов, активно присоединяют воду, аммиак, эфир, спирт. С водой и аммиаком образуют гидраты и аммиакаты: $BF_3 \cdot H_2O$, $BF_3 \cdot NH_3$. В продуктах присоединения атомы бора находятся в состоянии sp^3 . Имеют кислотный характер, при гидролизе образуют кислоты.

Могут быть получены как прямым синтезом, так и из оксида и других соединений бора. Применяются в органическом синтезе как катализаторы.

С азотом бор может образовывать две структурных модификации нитрида бора BN - кристаллическую и аморфную. Кристаллическая форма нитрида бора имеет кубическую решетку и характеризуется почти такой же плотностью и твердостью, что и алмаз. Аморфная форма нитрида бора по своим свойствам подобна графиту. Благодаря наличию слоистой структуры графитоподобный нитрид бора обладает хорошими смазочными свойствами и тоже проводит электрический ток. Обе формы нитрида бора получают только искусственным путем. Возможность получения алмазоподобного нитрида бора появилась в 1957 году после отработки технологии получения искусственного алмаза из графита. Алмазоподобный нитрид бора получают, подвергая его графитоподобную модификацию действию высокого давления (до 50000 бар) и высокой температуры (до 2800°C).

При высокой температуре бор образует в реакции с металлами бориды - тугоплавкие, химически стойкие и очень твердые материалы. При нагревании смеси бора с углем образуется карбид бора - тугоплавкое (~ 3500 °C), очень твердое и химически устойчивое вещество.

Оксид бора (борный ангидрид) B_2O_3 бесцветная хрупкая стекловидная масса, плавящаяся при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате реакции с водой образуется (орто)борная кислота H_3BO_3 - белое кристаллическое вещество, растворяющееся в горячей воде. При нагревании (орто)борная кислота теряет воду, снова превращаясь в борный ангидрид:



Борные кислоты

Метаборная кислота – HBO_2

Ортоборная кислота – H_3BO_3

Пироборная кислота – $H_2B_4O_7$

При нагревании теряют воду и превращаются в оксид бора:



Ортоборная, борная кислота – слабая, одноосновная, проявление кислотных свойств – присоединение OH^- :



Все кислоты существуют в полимерном состоянии за счет образования водородных связей.

Борная кислота применяется в производстве эмалей, глазурей, оптического стекла, в бумажном и кожевенном производстве. Кроме (орто)борной, существует также метаборная (HBO_2) и четырехборная ($H_2B_4O_7$) кислоты. Из солей борных кислот наиболее известной является бура - тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

$Na_2B_4O_7$ – перборат натрия, самая распространенная соль, широко используется. При сплавлении с солями металлов образуются перлы – окрашенные стекловидные материалы. Добавки к стеклу повышают термостойкость и химическую стойкость. Безводные бораты получают сплавлением оксида бора с соответствующим оксидом металла. Растворимы только соли щелочных металлов. При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и плавится. В расплавленном состоянии она способна растворять оксиды металлов, в результате чего образуются двойные соли. В случае переходных металлов соли бывают окрашенными,

что используется в производстве цветных легкоплавких глазурей, цветного фарфора, фаянса, эмалей для чугунной посуды.

3.4. Физические и химические свойства алюминия и его применение в технике. Полиморфные модификации оксида алюминия.

Химические свойства гидроксида алюминия.

Алюминий — мягкий, легкий, серебристо-белый металл с высокой тепло- и электропроводностью. Решетка алюминия кубическая гранецентрированная.



Рис.3.3. Внешние виды металла алюминия

Алюминий имеет редкое сочетание ценных свойств:

Это один из самых лёгких металлов в природе (легче алюминия только щелочные и щелочноземельные металлы (кроме бария), бериллий и магний): плотность алюминия составляет всего $2,7 \text{ г/см}^3$, он почти в три раза легче железа.

Но при этом алюминий прочен: чистый алюминий – довольно мягкий металл – почти втрое мягче меди, но когда алюминий образует сплавы (их известно огромное множество), его твердость может возрасти в десятки раз.

Алюминий чрезвычайно пластичен: легко поддается ковке, штамповке, прокатке, волочению, легко обрабатывается давлением (причем как в горячем, так и в холодном состоянии).

Очень высока ковкость алюминия: из него можно изготовить листы толщиной всего 4 микрона и тончайшую проволоку. А сверхтонкая алюминиевая фольга втрое тоньше человеческого волоса. Кроме того, по сравнению с другими металлами и материалами он более экономичен.

Обладает высокой теплопроводностью и электрической проводимостью: по электропроводности алюминий – на 4-м месте, уступая лишь серебру (оно на первом месте), меди и золоту, что при дешевизне алюминия имеет огромное практическое значение. В таком же порядке изменяется и теплопроводность этих металлов. Он хорошо полируется, его ровная блестящая поверхность прекрасно отражает свет: от 80 до 93% в видимой области спектра в зависимости от длины волны. В ультрафиолетовой области алюминию в этом отношении вообще нет равных, и лишь в красной области он немного уступает серебру (в ультрафиолете серебро имеет очень низкую отражательную способность).

Алюминий хорошо сваривается газовой, контактной и другими видами сварки. Алюминий не горит, не магнитится, не требует специальной окраски и не токсичен в отличие от пластика. Высокая способность к образованию соединений с различными химическими элементами породила множество сплавов алюминия. Даже незначительная доля примесей существенно меняет характеристики металла и открывает новые сферы для его применения. Совокупность этих свойств позволяет отнести алюминий к числу важнейших технических материалов.

Свойства алюминия особой чистоты (99,996%):

- плотность (при 20°C) 2698,9 кг/м³;
- температура плавления 660,24°C;
- температура кипения 2452°C;
- коэффициент термического расширения (от 20° до 100°C) $23,86 \cdot 10^{-6}$;
- теплопроводность (при 190°C) 343 Вт/м·К [0,82 кал/(см·сек·°C)],
- удельная теплоемкость (при 100°C) 931,98 Дж/кг·К. [0,2226 кал/(г·°C)];
- электропроводность по отношению к меди (при 20 °C) 65,5%.

Химические свойства.

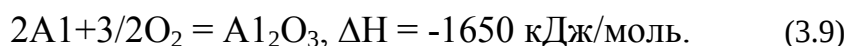
Электронная структура внешнего слоя алюминия $3s^2 3p^1$. Это означает, что в невозбужденном состоянии алюминий обладает валентностью, равной I. Эта валентность не является, однако, характерной для него, во всех своих соединениях алюминий демонстрирует валентность, равную III, что

соответствует возбужденному состоянию алюминия, являющемуся результатом «распаривания» пары 3s- электронов с переносом одного из них на 3p-орбиталь.

Основное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

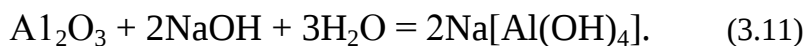
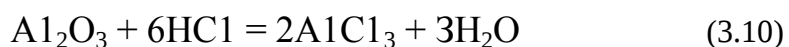
Возбуждённое состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2$

На воздухе алюминий немедленно покрывается очень прочной пленкой оксида, имеющей толщину ~ 0.1 нм. Эта пленка обуславливает высокую коррозионную стойкость алюминия:



Al_2O_3 является диэлектриком и имеет очень высокую температуру плавления (около $2050^\circ C$). Из-за высокой коррозионной и жаростойкости Al_2O_3 алюминий горит в кислороде лишь при очень высоких температурах. Реакция горения сопровождается выделением большого количества теплоты.

Al_2O_3 имеет несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчивой является кристаллическая модификация $\alpha-Al_2O_3$, которая встречается в природе в виде минерала корунда. Кристаллическая модификация, получаемая прокаливанием бокситов, называется алундом. Окрашенные кристаллы корунда являются драгоценными камнями. К ним относятся красный рубин (его цвет обусловлен примесями Cr^{3+}) и синий сапфир (цвет которого вызван примесями ионов Ti^{4+} и Fe^{3+}). В настоящее время рубины получают искусственно сплавлением смеси глинозема с оксидом хрома в электрических печах. Кристаллические модификации Al_2O_3 в отличие от аморфного Al_2O_3 химически очень стойки: они не взаимодействуют ни с водой, ни с кислотами, а со щелочами вступают в реакцию лишь при длительном нагревании. Некристаллический Al_2O_3 проявляет амфотерные свойства, поскольку взаимодействует с растворами как кислот, так и щелочей:



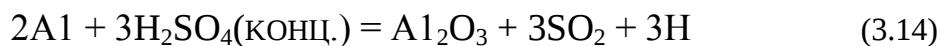
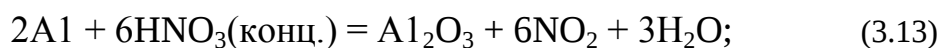
Как и сам алюминий, Al_2O_3 находит широкое применение в технике. Так, корунд используется для получения абразивных материалов, корунд и

алунд - для изготовления жаростойких тиглей, кристаллы рубина - в часовой промышленности, искусственный рубин является классической активной средой для твердотельных лазеров видимого диапазона спектра.

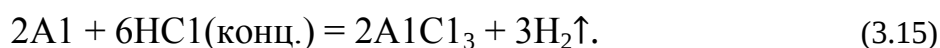
Если тем или иным способом удалить оксидную пленку с поверхности алюминия, то он проявляет высокую химическую активность. Так, он реагирует с водой даже при комнатной температуре, вытесняя из нее водород:



Алюминий устойчив к концентрированным азотной и серной кислотам из-за образования на его поверхности под их действием оксидной пленки (такой процесс называется пассивацией алюминия):



По этой же причине на алюминий не оказывает действия и разбавленная азотная кислота. Образование оксидной пленки позволяет использовать алюминий для изготовления емкостей для транспортировки и хранения концентрированных азотной и серной кислот. В отличие от них соляная кислота и разбавленная серная кислота растворяют алюминий:

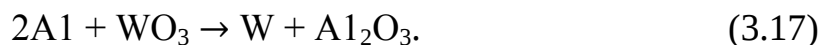


Алюминий растворяется также в водном растворе щелочи:



с образованием водорода и гидроксиалюмината щелочного металла.

Алюминий способен восстанавливать многие металлы из их оксидов. На этом основан метод, называемый алюмотермией, который используется в производстве Mn, Cr, V, W и других металлов:



При поджигании смеси порошка Al и Fe_3O_4 (такая смесь называется термитной) выделяется такое количество теплоты, что температура смеси может достигать 3500°C . По этой причине эту смесь используют при термитной сварке и в военном деле.

При высоких температурах могут образовываться сульфид, нитрид и карбид алюминия:



Применение алюминия.

Сегодня существование строительной, автомобильной, авиационной, космической, электротехнической, энергетической, пищевой и других отраслей промышленности невозможно без алюминия.

Транспорт.

На транспортную сферу уже приходится наибольшая часть мирового потребления алюминия – 27%. Сегодня на алюминий приходится около 75-80% общей массы современного самолета. От 50% до 90% веса космических летательных аппаратов приходится на конструкции из алюминиевых сплавов. Даже твердотопливные ракетные ускорители работают на алюминии. В 2014 году мировая автомобильная индустрия (без учета Китая) потребила 2,87 млн тонн алюминия. Ожидается, что к 2020 году эта цифра вырастет до 4,49 млн тонн.

Сегодня алюминиевые вагоны используются для перевозки угля, различных руд и минералов, а также зерна, в вагонах-цистернах перевозят кислоты.

Алюминий активно применяется в пассажирском железнодорожном транспорте, а также в производстве высокоскоростных поездов. Корпуса современных морских судов различного типа изготавливаются с использованием так называемого «морского алюминия». Морской алюминий в 100 раз медленнее поддается коррозии, чем сталь.

Строительство.

25% всего производимого в мире алюминия используется в строительстве. При одинаковой несущей способности вес алюминиевых конструкций в 2-3 раза меньше веса стальной и до 7 раз меньше железобетонной.

Энергетика и электротехника.

13% всего производимого в мире алюминия используется в энергетике. Во всех магистральных воздушных линиях электропередач используются только алюминиевые провода. Алюминий широко применяется в электротехнике для изготовления проводов, при производстве трансформаторов, роторных низковольтных двигателей, электрических конденсаторов и выпрямителей, в микроэлектронике при изготовлении проводников в чипах, для синтеза полупроводниковых соединений и даже применяется как конструкционный материал в ядерных реакторах.

Потребительские товары.

Чтобы убедиться, что алюминий стал частью нашей повседневной жизни, достаточно оглянуться вокруг. Планшеты и плоские телевизоры, спортивное снаряжение и мебель, зеркала и кофеварки – эти и многие другие виды товаров производятся с использованием «крылатого» металла.

Упаковка.

Способность алюминия принимать любую форму, а также барьерные качества этого металла сделали его самым универсальным упаковочным материалом в мире. При этом алюминиевую фольгу, банки и другие виды упаковки можно полностью перерабатывать и использовать вновь бесконечное количество раз.

Порошок алюминия является основой при изготовлении серебристой краски для защиты железных изделий от коррозии, а также для отражения тепловых лучей такой краской покрывают нефтехранилища, костюмы пожарных.

В алюминиевых резервуарах большой емкости хранят и транспортируют жидкие газы (метан, кислород, водород и т. д.), азотную и уксусную кислоты, чистую воду, перекись водорода и пищевые масла. Широкое применение находят и соединения алюминия.

Оксид алюминия – огнеупорный и абразивный (наждак) материал, сырье для получения керамики. Из него также делают лазерные материалы, подшипники для часов, ювелирные камни (искусственные рубины).

Прокаленный оксид алюминия – адсорбент для очистки газов и жидкостей и катализатор ряда органических реакций.

Безводный хлорид алюминия – катализатор в органическом синтезе (реакция Фриделя – Крафтса), исходное вещество для получения алюминия высокой чистоты.

Сульфат алюминия применяют для очистки воды, также применяют как протраву при крашении тканей, для дубления кожи, консервирования древесины, проклеивания бумаги.

Алюминат кальция – компонент вяжущих материалов, в том числе портландцемента.

Иттрий-алюминиевый гранат – лазерный материал.

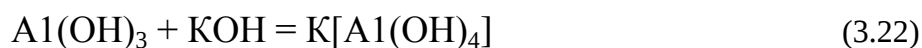
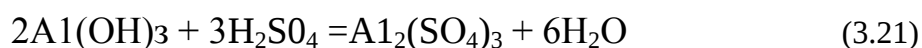
Нитрид алюминия – огнеупорный материал для электродов.

Синтетические цеолиты (они относятся к алюмосиликатам) – адсорбенты в хроматографии и катализаторы.

Алюминийорганические соединения (например, триэтилалюминий) – компоненты катализаторов Циглера – Натты, которые используются для синтеза полимеров, в том числе синтетического каучука высокого качества.

Гидроксид алюминия – основной компонент лекарств маалокса, альмагеля, которые понижают кислотность желудочного сока.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ представляет собой твердое вещество, являющееся амфотерным соединением, так как он вступает во взаимодействие с растворами кислот и щелочей с образованием солей:



Гидроксид алюминия используется для получения кристаллического оксида алюминия, самого алюминия, в производстве стекол и стеклокерамик с особыми свойствами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ III

Элементы главной подгруппы III группы Периодической системы элементов.

1. Почему алюминий вытесняет водород из воды только при добавлении щелочи. Какие реакции при этом протекают?

2. Сколько потребуется гидрида кальция и сколько алюминия, чтобы получить 60 л водорода?
3. Какие валентные состояния характерны для элементов III группы ПСЭ? Как изменяются свойства элементов с изменением их порядкового номера?
4. Одинаковы ли объемы выделившегося водорода при взаимодействии 54 г алюминия с разбавленной серной кислотой и с раствором гидроксида натрия при условии, что кислота и щелочь взяты в избытке?
5. Почему алюминий вытесняет водород из воды только в щелочной или кислой среде? Написать уравнения реакций.
6. Каково отношение алюминия к воде, кислотам, щелочам? Почему оксид и гидроксид алюминия относят к амфотерным соединениям?
7. Где применяется алюминий? Почему?
8. При получении хрома из его оксида методом алюмотермии получилось 255 г оксида алюминия. Сколько алюминия затрачено на восстановление хрома и сколько хрома образовалось в результате реакции?
9. Сколько граммов алюминия потребуется для получения по 350 г сульфида, нитрида и карбида алюминия?
10. При взаимодействии гидроксида алюминия с серной кислотой образовалось 513 г сульфата алюминия и некоторое количество воды. Чему равна массовая доля сульфата в полученном водном растворе?
11. Что такое пассивация алюминия и где это свойство используется на практике?
12. Какова масса борного ангидрида, затраченного на получение 123.668 г (орто)борной кислоты в его реакции с водой?
13. Сколько килограммов диборана в его реакции с водой потребуется для наполнения водородом оболочки воздушного шара объемом 224 л?
14. Назвать отличия в электронной структуре атомов: а) алюминия и галлия; б) индия и таллия.
15. Сопоставить электронную структуру и свойства алюминия, бора и таллия.
16. Написать электронные формулы Tl^+ и Tl^{3+} , Al^{3+} и Ga^{3+} .

17. Написать уравнения реакций алюминия с растворами карбоната натрия и гидроксида калия.
18. При сжигании алюминия в кислороде выделилось 825 кДж теплоты. Сколько граммов алюминия было сожжено?
19. Какой из растворов нельзя кипятить в алюминиевой посуде: нитрата натрия, соды, хлорида калия, нитрата ртути?
20. Назвать физические и химические свойства бора и таллия. В чем причина различия их свойств?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. При растворении в какой кислоте бор образует борную кислоту?
А. H_3PO_4 В. HCl С. разб. H_2SO_4 D. конц. H_2SO_4 Е. конц. HCl
2. Вычислите массу (г) навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 0,5 дм³ 0,1м раствора.
А. 15,0568 В. 21,7895 С. 17,5643 D. 19,0685 Е. 15,5585
3. Какая масса борной кислоты и какой объём водорода (н.у.) образовались при взаимодействии 15 л диборана B_2H_6 с водой?
А. 83,08 г В. 88,08 г С. 63,08 г D. 43,08 г Е. 83,68 г
4. Определить теплоту образования борного ангидрида, исходя из реакции:
$$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{B} + 422,9 \text{ кДж.}$$

А. 1380,82 кДж/моль В. 380,82 кДж/моль С. 1880,82 кДж/моль
D. 1580,82 кДж/моль Е. 1180,82 кДж/моль
5. Вычислите массу ортоборной кислоты, образующейся из 1 кг буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при её взаимодействии с раствором серной кислоты.
А. 10 % В. 10,5 % С. 20 % D. 20,5% Е. 30 %
6. Какой металл получают только электролизом?
А. Cu В. Cr С. Al D. Fe Е. Ag
7. Вычислить теплоту образования Al_2O_3 , если при взаимодействии $1,8 \cdot 10^{-2}$ кг. Al с кислородом выделилось 558,33 кДж тепла.
А. 1574 кДж/моль В. 2332 кДж/моль С. 4664 кДж/моль D. 9328 кДж/моль
Е. 11992 кДж/моль

8. Определить массовую долю алюминия в сплаве, если при взаимодействии 15 г. сплава меди и алюминия с соляной кислотой выделилось 5,6 л. водорода.

A. 0,20 B. 0,30 C. 0,15 D. 0,90 E. 0,45

9. При сгорании 18 г алюминия выделилось 558 кДж тепла. Вычислите тепловой эффект образования оксида алюминия.

A. 3348 кДж B. 1674 кДж C. 2511 кДж D. 5022 кДж E. 1004,4 кДж

10. Какой из металлов при взаимодействии с раствором щелочи выделяет водород.

A. Mg B. Ca C. Fe D. Al E. Na

11. Сколько времени надо пропускать через электролит ток в 20000А, чтобы осадить на катоде 10 кг металлического алюминия?

A. 1,5 ч. B. 1,2 ч. C. 1,7 ч. D. 3,0 ч. E. 1,0 ч.

12. Какой металл получают только методом электролиза ?

A. Au B. Zn C. Al D. Mn E. Ag

13. К раствору, содержащему хлорид алюминия массой 32 г, прилили раствор, содержащий сульфид калия массой 33 г. Какова масса образующегося осадка?

A. 15,6 B. 15,2 C. 15,3 D. 15,1 E. 15,8

14. Гидроксид алюминия растворяется в избытке щелочи, образуя гидроксо соединение с координационным числом шесть. Какова формула этого соединения?

A. Na_3AlO_3 B. NaAlO_2 C. $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ D. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_6]$ E. $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_6]$

15. Какая масса алюминия сгорает в одном литре хлора, если объем газа был измерен до опыта при 20 °С и 100 кПа?

A. 0,739г. B. 0,839г. C. 0,639г. D. 0,539г. E. 0,939г

16. В одном литре воды растворено 400 г кристаллогидрата сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Чему равна массовая доля сульфата алюминия в полученном растворе (в % с точностью до десятых долей)?

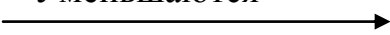
A. 17,14% B. 17,04% C. 17,24% D. 17,34% E. 17,44%

ГЛАВА IV. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.

4.1. Групповые свойства углерода, кремния, германия, олова и свинца. Особая роль углерода и кремния в природе. В эту подгруппу входят такие элементы, как углерод, кремний, германий, олово и свинец (табл. 4.1).

Таблица 4.1.

Групповые свойства элементов главной подгруппы
IV группы ПСЭ

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Порядковый номер	6	14	32	50	82
Энергия ионизации, эВ	11.3	8.1	8.1	7.4	7.4
Электроотрицательность	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8
Радиус атома, нм	0.077	0.134	0.14	0.158	0.17
Температура плавл. °С	3800	1410	947	232	327
Температ. кипения, °С	...	3300	2850	2620	1745
Плотность, г/см ³	3.52	2.33	5.32	7.29	11.3
	(алмаз)			(белый)	
	2.26			5.85	
	(графит)			(серый)	
Неметаллические свойства	Уменьшаются 				

Как следует из таблицы, углерод и олово имеют аллотропные модификации, которые характеризуются различающимися физическими свойствами. В пределах группы наблюдается переход от неметаллических элементов к металлическим. Так, углерод и кремний - неметаллы, германий - полупроводник, олово и свинец - металлы. Первые два элемента выделяются своей

особой ролью: углерод является составной частью органических соединений, а кремний – элементом, образующим горные породы.

Обобщенная электронная конфигурация рассматриваемых элементов s^2p^2 , что говорит о том, что невозбужденные атомы способны образовывать по 2 ковалентных связи. За счет “распаривания” s-электронов можно получить 4 неспаренных электрона (конфигурация s^1p^3), что определяет возможность образования 4 ковалентных связей. Если же имеет место sp^3 -гибридизация, то элементы этой подгруппы оказываются в состоянии образовывать 4 тетраэдрически ориентированных ковалентных связи.

4.2. Аллотропные модификации углерода, их свойства и взаимные превращения.

А теперь остановимся на рассмотрении индивидуальных свойств элементов, начав с углерода. Для атома углерода характерна способность образовывать с другими неметаллами связи высокой кратности, такие как: $=C=C=$, $-C\equiv C-$, $-C\equiv N$, $=C=O$. Кроме того, углерод демонстрирует тенденцию к разветвлению, поэтому он образует больше соединений, чем все остальные элементы за исключением водорода.

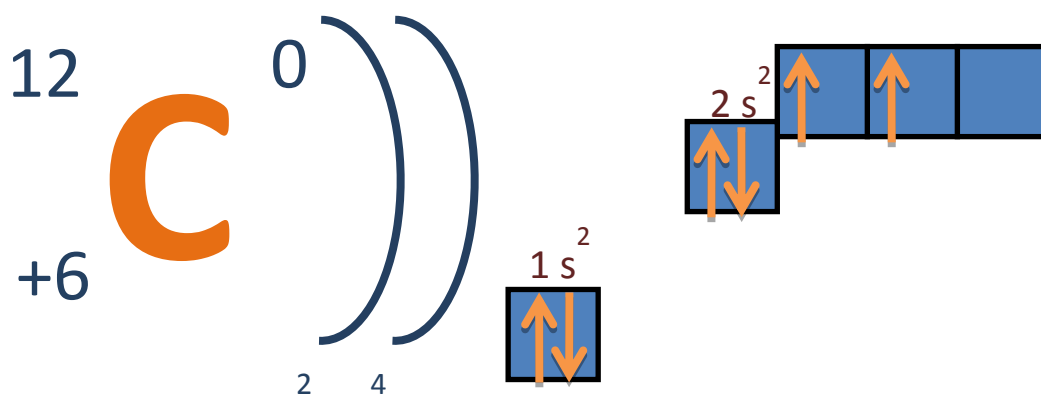


Рис.4.1. Электронное строение атома углерода.

Основная часть этих соединений изучается в курсе органической химии, в рамках же неорганической химии традиционно изучают лишь аллотропные модификации углерода и его простейшие соединения.

Углерод содержится в ископаемых углях: в бурых углях его от 65 до 75 %, в каменном угле - от 75 до 90 %, в антраците - до 95 %. Если уголь нагреть в отсутствии воздуха, можно получить многочисленные летучие соединения, а твердый остаток представляет собою обогащенный углеродом кокс. Газовая фаза, получаемая из каменного угля, состоит из метана, водорода,

небольшого количества азота, монооксида углерода, углекислого газа. Она содержит также этан, бензен, этен, циановодород, аммоний, сероводород, воду.

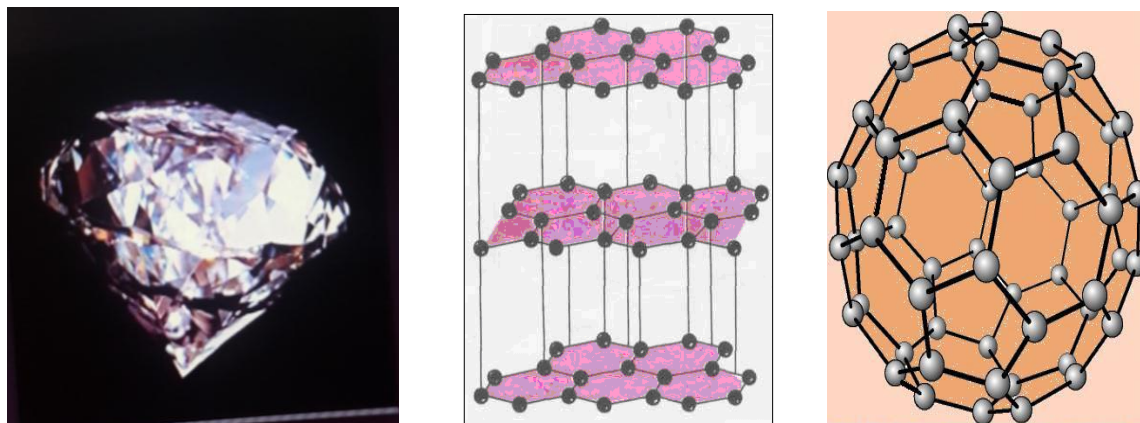


Рис.4.2. Аллотропные модификации углерода.

В природе углерод встречается в основном в двух модификациях - алмаза и графита. Как и все элементы этой подгруппы, углерод кристаллизуется в атомную решетку с тетраэдрической координацией атомов. В структуре алмаза химические связи возникают благодаря перекрытию тетраэдрически ориентированных sp^3 -гибридных орбиталей. Поскольку связи между атомами углерода очень прочны (энергия связи равна 348 кДж/моль), алмаз является очень тугоплавким (см. табл. 4.1) и очень твердым (самый твердый природный материал). Для определения относительной твердости веществ пользуются шкалой Мооса, основанной на способности более твердых веществ оставлять царапины на поверхности более мягких. В этой шкале алмазу приписывается твердость, равная 10 условным единицам, а тальку - 1 условная единица (табл. 4.2).

Поскольку все валентные электроны локализованы на sp^3 -гибридных орбиталях, алмаз не проводит электрический ток и является бесцветным. При температуре порядка 1500 °С и отсутствии воздуха алмаз переходит в более стабильную форму графит. В присутствии воздуха алмаз сгорает при 800 °С с образованием углекислого газа. Возможно и обратное превращение графита в алмаз. Процесс протекает при давлениях порядка 10^8 бар.

Графит кристаллизуется в слоистую структуру. В пределах слоев каждый атом С окружен тремя соседями в форме треугольника. С-атомы связаны

друг с другом σ -связями, возникающими от перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей. Четвертый электрон находится на p -орбитали, ось которой перпендикулярна поверхности слоя. Эти p -орбитали образуют π_{p-p} -связи по всей протяженности слоя. Легко перемещающиеся по слоям π -электроны обуславливают

металлический блеск графита, черную окраску и хорошую проводимость ($\approx 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) в направлении, параллельном слоям. Для сравнения укажем, что проводимость меди составляет $6 \cdot 10^5$, а железа $1.1 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Таблица 4.2.

Относительная твердость веществ по шкале Мооса

Вещество	Твердость	Вещество	Твердость
Алмаз, нитрид бора	10	Мышьяк	3.5
Бор	9.5	Сурьма	3.0
Хром	7.3	Алюминий, цинк, золото	2.5
Кремний	7.0	Кадмий, магний, сера	2.0
Осмий	7.0	Тальк	1.0
Иридий	6.5	Литий	0.6
Железо	5.0	Натрий	0.4
Медь	4.3	Рубидий	0.3

Между слоями в графите действуют лишь слабые силы Ван-дер-Ваальса, что приводит к тому, что среднее расстояние между слоями равно 0.335 нм, тогда как внутри слоя расстояния между атомами углерода равны 0.142 нм. Из-за слабости сил Ван-дер-Ваальса слои графита легко перемещаются друг относительно друга. По этой причине графит применяют как смазочное средство, а его хорошая электропроводность обуславливает его использование в электротехнике.

Из кокса при температурах 2800-3000 °С можно получить искусственный графит. Из более или менее загрязненного микрокристаллического графита состоят кокс, сажа и древесный уголь. Существует также так называемый

активированный уголь, который представляет собой рыхлую тонкодисперсную кристаллическую форму графита с большой удельной поверхностью (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$), которая обладает высокими адсорбционными возможностями и потому широко применяется в качестве поглотителя в промышленности и медицине. Если растянуть графит при высокой температуре, то можно получить волокнистый углерод, который отличается высокой прочностью на растяжение и высокой эластичностью. Из графита может быть получен также стеклоуглерод - легкая, хрупкая, очень твердая изотропная керамика, используемая в производстве приборов и в медицине.

У углерода существует, однако, еще одна аллотропная модификация - фуллерены. Они получают при испарении графита в гелиевой атмосфере, имеют форму полого шара и состоят из больших молекул состава C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{88} , C_{90} , C_{94} . Молекулы в фуллеренах имеют плотнейшую кубическую упаковку, характеризуются металлическим блеском и красной окраской. Внутри полости фуллеренов можно ввести другие атомы, что приводит к появлению удивительных свойств. Так, если C_{60} - изолятор, то K_3C_{60} - сверхпроводник, а K_6C_{60} - опять изолятор. Поскольку фуллерены были открыты сравнительно недавно, они находятся в стадии интенсивного изучения.

4.3. Полупроводники: кремний, германий и серое олово. Свинец.

Кремний, германий, серое олово (одна из трех аллотропных модификаций олова) кристаллизуются также в решетке алмаза, сила связей при этом убывает в сторону олова. В отличие от алмаза, однако, часть валентных электронов локализована не на связывающих орбиталях, а свободно движется по решетке. Поэтому кремний, германий и серое олово относятся к полупроводникам. Число свободных электронов возрастает при переходе от Si к Sn, поэтому в этом же направлении возрастает и проводимость. Вводя небольшие добавки As или Ga, можно получать так называемые дефектные полупроводниковые кристаллы.

Кремний в элементарном состоянии в природе не встречается, тогда как в составе SiO_2 и силикатных соединений он входит в земную кору, где на

его долю приходится примерно 28 % массы. Германий, олово и свинец обеспечивают лишь около 10^{-3} % массы земной коры. Самым редким из них является германий. Он извлекается из разных минералов и используется в полупроводниковой технике. Олово и свинец встречаются в природе в виде оксидов, сульфидов, карбонатов, сульфатов, в составе свинцовых руд.

Получаются они восстановлением соответствующих оксидов углем или монооксидом углерода. Как олово, так и свинец часто используются как легирующие добавки к различным металлическим сплавам. Из меди и олова получают бронзу. Типографский металл на 70-90 % состоит из свинца, сурьмы и небольших добавок олова. Свинец применяется как защитное средство от ионизирующих излучений, но основное его количество идет на производство свинцовых аккумуляторов.

4.4. Методы получения особо чистых кристаллов кремния.

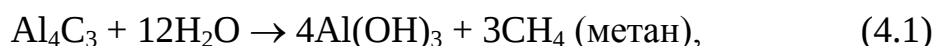
Элементарный кремний получают восстановлением SiO_2 или SiCl_4 , когда в качестве восстановителей используются C или CaC_2 . Поскольку электротехника и электроника нуждаются в сверхчистом кремнии, исходные материалы не должны содержать примесей других атомов. В настоящее время удается получать кремний с количеством примесей на уровне $10^{-8} - 10^{-9}$ %. Монокристаллы кремния синтезируют или методом зонной плавки, или методом Чохральского. В первом случае цилиндр кремния нагревается индукционным способом так, что расплавляется по всему сечению только очень узкая зона кристалла на одном конце цилиндра. Эту зону затем медленно перемещают в направлении его другого конца. Поскольку примеси, загрязнения лучше растворяются в расплаве, то удается собрать их на одном из концов цилиндра. В методе Чохральского поликристаллический кремний плавится в кварцевом тигле, затем в расплав помещается маленький затравочный кристаллик, на котором постепенно выкристаллизовывается монокристалл кремния. Растущий кристалл затем медленно выводят из расплава, получая в итоге блок размером до 30 см толщиной и до 1 м длиной.

4.5. Химические соединения углерода.

Остановимся на рассмотрении основных классов неорганических химических соединений углерода. К ним относятся карбиды, соединения с галогенами и серой, кислородсодержащие соединения, угольная кислота и карбонаты.

Карбиды - это соединения углерода с металлами и полуметаллами В и Si. В эти соединения углерод входит как отрицательно заряженный ион. Карбиды подразделяются на ковалентные, солеобразные и металлические.

К ковалентным карбидам относятся SiC и B₄C. Карбид кремния SiC представляет собой очень твердое, термически и химически очень стабильное вещество. Он, как и сам кремний, относится к классу полупроводников. Широко используется как абразивный материал, в производстве жаростойких кирпичей и нагревательных элементов, а также жаростойких частей и деталей в машино- и аппаратостроении. Кристаллизуется в алмазной решетке: атомы кремния при этом оказываются тетраэдрически окруженными атомами углерода, связанными с атомами кремния ковалентными связями. Лишенный примесей карбид кремния по ряду ювелирных характеристик превосходит алмаз: он ярче сверкает и труднее поддается раскалыванию, гранится как алмаз, в ограненном виде выглядит как бриллиант. В ювелирном деле называется муассонитом по имени нобелевского лауреата Муассона, синтезировавшего его впервые. Солеобразные карбиды образуются сильными металлами. Различают “метаниды” (Al₄C₃, Be₂C, Mg₂C) и “ацетилениды” (CaC₂) в зависимости от того, какой продукт, метан или ацетилен, образуется в реакции карбида с водой:

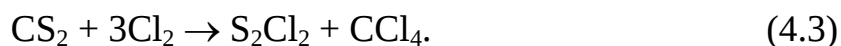


Карбиды переходных металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) относятся к металлическим карбидам. Для них характерна металлическая проводимость, они тверже и менее летучи, чем сами металлы.

Число соединений углерода с галогенами и серой достаточно велико. К числу простейших галогенидов относятся CF_4 и CCl_4 . CF_4 - бесцветный газ, а CCl_4 (тетрахлорэтан или четыреххлористый углерод) представляет собой бесцветную, негорючую, ядовитую жидкость с характерным сладковатым запахом, легко разлагающуюся под действием света. Она используется как растворитель и средство тушения огня. Дихлордифторметан CF_2Cl_2 используется как вытесняющий газ в аэрозольных распылителях и как охлаждающая жидкость холодильников (фреон).

Соединением монооксида углерода с хлором в присутствии активированного угля как катализатора получают фосген COCl_2 - бесцветный, удушающий сладко пахнущий газ, который вследствие высочайшей реакционной способности применяется как промежуточный продукт для синтеза многих органических соединений и потому производится в огромных объемах.

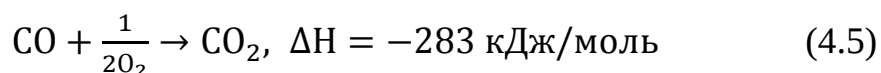
При нагревании смеси серы и угля образуется дисульфид углерода CS_2 - бледно-желтая жидкость с характерным очень неприятным запахом, из которой получают в технических масштабах тетрахлорэтан:



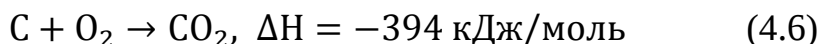
Кислородсодержащие соединения углерода - это моно- и диоксид углерода. Монооксид углерода CO (угарный газ) - очень ядовитый газ, не имеющий запаха и цвета. Опасность CO для человека и животных обусловлена тем, что гемоглобин (красный краситель кровяных телец) присоединяет к себе CO значительно легче, чем кислород, что вызывает недостаточное снабжение клеток крови кислородом. Непродолжительное пребывание в помещении с концентрацией CO на уровне 0.5 л/м^3 может иметь следствием летальный исход. Благодаря наличию монооксида углерода ядовитыми являются выхлопные газы автомобилей. Монооксид углерода обладает восстановительными свойствами, что используется для технического получения металлов. Его получают, пропуская водяной пар над раскаленным коксом (при $1000-1400^\circ\text{C}$). При этом образуется смесь CO и H_2 , которая носит название водяного газа:



Водяной газ является очень ценным продуктом, применяемым для отопления как в чистом виде, так и в смеси с природным светильным газом (смесью H_2 , CO , CH_4 и небольших количеств CO_2 и N_2). На воздухе CO сгорает с образованием диоксида углерода (углекислого газа):



Углекислый газ может образовываться и при полном сгорании углерода:



CO_2 представляет собой газ, не имеющий ни цвета, ни запаха, он не горит и не поддерживает горения (поэтому он применяется как средство тушения огня). Он в 1.5 раза плотнее воздуха, поэтому он накапливается в замкнутых помещениях (в пещерах, винных подвалах и погребах). Он образуется при дыхании людей и животных, при брожении алкогольных напитков, при сжигании горючих веществ, содержащих углерод. Применяется как “сухой лед” и средство для газирования напитков. С 1900 г. содержание CO_2 в атмосфере изменилось с 0.028 до 0.0335 объемных %, особенно большой прирост содержания углекислого газа в атмосфере обеспечен в последние десятилетия. Увеличение содержания CO_2 в воздухе грозит “парниковым эффектом” (молекулы углекислого газа поглощают ИК излучение как испускаемое Землей, так и приходящее из космоса), что ведет к повышению средней температуры на поверхности Земли. Это в свою очередь вызывает таяние полярных ледников, экспансию пустынь. По этой причине снижение содержания CO_2 в атмосфере представляет глобальную экологическую задачу.

Угольная кислота и карбонаты. CO_2 является ангидридом угольной кислоты H_2CO_3 :



Выделить в чистом виде угольную кислоту из ее водного раствора не удастся, так как в процессе обезвоживания она разлагается с выделением CO_2 . Как двухосновная кислота угольная кислота образует два ряда солей.

Это гидрокарбонаты (или бикарбонаты) с общей формулой $M^+HCO_3^-$ и нормальные карбонаты с общей формулой $M^{2+}CO_3^{2-}$. К числу наиболее распространенных карбонатов относятся карбонат натрия (сода) Na_2CO_3 , карбонат кальция (известняк, мрамор, мел) $CaCO_3$. Сода широко используется в производстве стекла, мыла, стирального порошка, а также в качестве "мягкого" основания для нейтрализации кислот. Гидрокарбонат (или бикарбонат) натрия $NaHCO_3$ служит как лекарственное средство для нейтрализации повышенной желудочной кислотности, а также как пищевая сода.

4.6. Химические соединения кремния.

К ним относятся прежде всего галогениды, гидриды и кислородсодержащие соединения кремния. Галогениды (тетрагалогениды) SiF_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$ и SiI_4 получаются при взаимодействии кремния с элементарными галогенами. Все они очень летучи, а SiF_4 к тому же еще и ядовит. Его можно также получить при воздействии фтороводорода (плавиковой кислоты) на SiO_2 или силикатное стекло. При взаимодействии с водой все галогениды переходят в SiO_2 :



Гидриды (силаны). Известно 6 силанов с общей формулой Si_nH_{2n+2} . Все они характеризуются очень высокой реакционной способностью. На воздухе они самовоспламеняются, с галогенами реагируют взрывообразно, при действии воды или оснований они разлагаются на водород и моно- (SiH_4) или дисиланы (Si_2H_6), которые стабильны при комнатной температуре. SiH_4 может быть также получен при нагревании смеси SiO_2 и $LiAlH_4$. При сгорании силанов выделяется очень большое количество теплоты.

Кислородсодержащие соединения кремния. К ним относится прежде всего диоксид кремния SiO_2 - твердое тело с высокой температурой плавления ($1713^\circ C$). Каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода. В целом они образуют тетраэдры. Соседние кремниево-кислородные тетраэдры соединяются друг с другом через атомы кислорода, которые называются мостиковыми. Кристаллический диоксид

кремния может существовать в различных полиморфных модификациях, из которых при комнатной температуре стабилен только α -кварц. При более высоких температурах (до 870°C) SiO_2 может существовать в виде β -кварца, β -тридимита (до 1470°C), который при охлаждении переходит в α -тридимит (при 120°C). При более высоких температурах β -тридимит переходит в β -кристобалит, стабильный до 1725°C и переходящий в α -кристобалит при 270°C . При 1725°C SiO_2 плавится. Плавленный кварц, получаемый при быстром охлаждении расплава, называется кварцевым стеклом.

4.7. Кварц и кварцевое стекло, их свойства.

Кварц является наиболее распространенной модификацией SiO_2 . Чистый кварц - очень твердый, чистый, как вода, материал. Закристаллизованный кварц (горный хрусталь) встречается в природе в горных разломах и пещерах. Окрашенный следами других элементов, кварц с окраской от коричневой до черной известен как дымчатый топаз, с окраской от фиолетовой до лиловой - как аметист, с желтой окраской - как цитрин. К мелкокристаллическим разновидностям кварца относятся агат и яшма. Все эти модификации кварца используются для изготовления ювелирных изделий. Аморфный кварц известен как халцедон (разновидности агата, оникс, кремнь), а с примесями воды - как опал. Кварц, наконец, является важнейшей составной частью горных пород (прежде всего гранита, песчаника).

Кварц и кварцевое стекло находят широкое применение в технике. Из них изготавливаются окна фотоприемников, баллоны газоразрядных ламп. Кварц является пьезоэлектрическим материалом: при наложении на пластинки из кристаллического кварца переменного электрического поля возбуждаются ее механические колебания. Эти колебания характеризуются очень высокой стабильностью частоты колебаний, вследствие чего кварц используется в производстве “кварцевых” часов.

4.8. Кремниевые кислоты и силикаты. Глиняная керамика. Стекла и стеклокристаллические материалы

Кремниевые кислоты неустойчивы, их трудно выделить, тогда как их соли, силикаты, являются основной составной частью земной коры. Во всех силикатах координационное число кремния (число ближайших к нему атомов кислорода) равно 4, он образует с атомами кислорода тетраэдры SiO_4^{4-} , которые служат структурными единицами силикатов. В зависимости от взаимного расположения этих структурных единиц различают несколько типов силикатов. Это, во-первых, островные силикаты (циркон, гранат, оливин), отличающиеся высокой твердостью и высокими показателями преломления. Во-вторых, это групповые силикаты (тортвейтит). В-третьих, это кольцевые силикаты (аквамарин и изумруд - разновидности берилла). В-четвертых, к ним относятся цепочечные силикаты, которые могут быть волокно- или иглообразными. В-пятых, это слоистые силикаты (глиняные минералы, слюда, тальк). В слюде соседние слои связываются друг с другом металлическими катионами. Эти связи значительно слабее тех, которые существуют внутри слоев. В тальке и в важном материале для керамических изделий - в минерале каолините - между слоями существуют только силы Ван-дер-Ваальса, вследствие чего слои могут сдвигаться друг относительно друга. Способность глины разбухать обусловлена встраиванием воды между слоями. Наконец, в-шестых, это каркасные силикаты (алюмосиликаты, полевые шпаты, цеолит). В этих силикатах кремнево-кислородные тетраэдры соединяются друг с другом четырьмя мостиковыми кислородами, в результате возникает трехмерная сетка из тетраэдров. Некоторые ионы кремния могут замещаться ионами алюминия. Поскольку заряды у Si^{4+} и Al^{3+} различаются, в случае замещения нужна зарядовая компенсация, которая обеспечивается катионами щелочных или щелочно-земельных металлов. Силикаты, в которых часть атомов кремния замещена атомами алюминия, называются алюмосиликатами. К алюмосиликатам относятся, например, полевые шпаты. Структура каркасных силикатов достаточно рыхлая. В цеолитах, к примеру, встречаются полости, в которые могут встраиваться

катионы или вода. Катионы связаны с сеткой цеолитов не очень прочно, они могут быть заменены другими катионами (катионный обмен). Цеолиты могут служить как селективные поглотители: в их полости могут проникать только молекулы определенных размеров.

Глиняная керамика. Стекла и стеклокристаллические материалы. Обжигом глины (каолина) можно получить глиняную керамику: фарфор, фаянс и майолику. Важнейшей составной частью глины являются упоминавшиеся слоистые силикаты. Для производства фарфора используется чистая глина. Менее чистые глины служат для производства фаянса и майолики. Они содержат в качестве загрязнителей кварц, слюду, оксид железа, придающий глине рыжеватую окраску.

Из смеси SiO_2 с основными оксидами (Na_2O , K_2O , CaO) получают стекла - расплавы, застывшие раньше, чем могла осуществиться их кристаллизация, т. е. возникновение кристаллической решетки твердого тела с упорядоченным расположением атомов. В стеклах в отличие от кристаллов существует понятие только ближнего порядка, дальний порядок в них отсутствует. По этой причине при разогревании стекла не плавятся при определенной температуре, как кристаллы, а постепенно размягчаются. Способностью застывать из расплавов в стекла характеризуются, кроме SiO_2 , также оксиды GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , B_2O_3 . Наиболее распространены стекла на основе SiO_2 - силикатные стекла. Обычное оконное или бутылочное стекло состоит из SiO_2 , Na_2O и CaO . Путем добавления K_2O получают более тугоплавкое стекло. Добавки B_2O_3 повышают прочность стекла и его химическую устойчивость - способность сохранять свою поверхность и ее свойства под действием агрессивных сред. Al_2O_3 также обеспечивает названные качества, а также снижает склонность стекла к самопроизвольной кристаллизации (при которой стекло становится непрозрачным) и коэффициент термического расширения, благодаря чему стекло становится менее чувствительным к колебаниям температуры. Добавки оксида свинца повышают способность стекла преломлять свет, что используется в производстве оптических флинтowych стекол и бытового хрусталя.

Введением небольших количеств оксидов железа, кобальта можно получить зеленую, коричневую или синюю окраску стекол. Из стекол можно получать световодные волокна, которые состоят из жилы и оболочки. Показатель преломления жилы несколько выше, чем у оболочки, в результате при пропускании через волокно света возникает явление полного внутреннего отражения, и свет не покидает волокно через боковую поверхность, а распространяется по нему. При термообработке литиевоалюмосиликатных стекол в них образуются кристаллы так, что стеклянная и кристаллическая фазы образуют общую структуру. Такая стеклокерамика, обладает высокой температуростойкостью и термопрочностью.

4.9. Физическое и химическое свойства германия, олова и свинца.

Германий — химический элемент главной подгруппы 14 группы 4 периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 32. Обозначается символом Ge (нем. Germanium).

Простое вещество германий — твёрдый металл серо-белого цвета, с металлическим блеском.



Рис.4.3. Внешние виды металла германия

Символ – Ge

Атомный вес - 72.59

Плотность - 5.32

Температура плавления - 937.4 °C

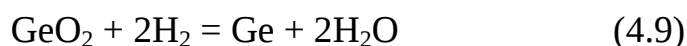
Температура кипения - 2830 °C

История открытия

Существование элемента экасилиция – аналога кремния предсказано Д.И. Менделеевым еще в 1871 г. А в 1886 г. один из профессоров Фрейбергской горной академии открыл новый минерал серебра – аргиродит. При химическом анализе нового минерала немецкий химик Клеменс Винклер обнаружил новый химический элемент. Первоначально Винклер хотел назвать новый элемент «нептунием», но это название было дано одному из предполагаемых элементов, поэтому элемент получил название в честь родины учёного - Германии.

Получение

Германий встречается в виде примеси к полиметаллическим, никелевым, вольфрамовым рудам, а также в силикатах. В результате сложных и трудоёмких операций по обогащению руды и её концентрированию германий выделяют в виде оксида GeO_2 , который восстанавливают водородом при $600\text{ }^\circ\text{C}$ до простого вещества:



Путём метода зонной плавки происходит получение чистого германия, что делает одним из самых чистых материалов, когда-либо полученных.

Физические свойства

Германий - хрупкий, серебристо-белый полуметалл. Кристаллическая решетка устойчивой модификации, кубическая. Температурой кипения является $2850\text{ }^\circ\text{C}$, температурой плавления $938,25\text{ }^\circ\text{C}$, плотность германия составляет $5,33\text{ кг/дм}^3$.

Германий-непрямозонный полупроводник.

Статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon =$

$16,0$. Ширина запрещённой зоны (300 K) $E_g = 0,67\text{ эВ}$

Собственная концентрация $n_i = 2,33 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$

Эффективная масса:

электронов, продольная: $m_{\parallel} = 1,58m_0$, $m_{\parallel} = 1,64m_0$

электронов, поперечная: $m_{\perp} = 0,0815m_0$, $m_{\perp} = 0,082m_0$

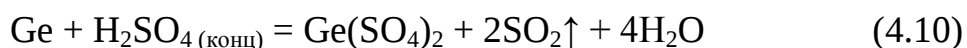
дырок, тяжелых: $m_{hh} = 0,379m_0$, легких: $m_{hl} = 0,042m_0$

Электронное сродство: $\chi = 4,0$ эВ

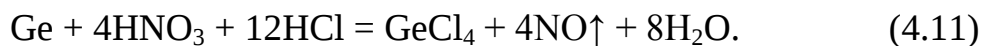
Легированный галлием германий в тонкой плёнке можно привести в сверхпроводящее состояние.

Химические свойства

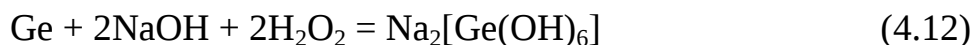
По химическим свойствам Ge напоминает кремний. При обычных условиях устойчив к кислороду, парам воды, разбавленным кислотам. В присутствии сильных комплексообразователей или окислителей, при нагревании германий реагирует с кислотами:



Ge реагирует с царской водкой:



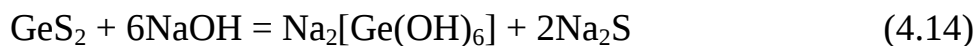
С растворами щелочей германий взаимодействует в присутствии окислителей:



При нагревании на воздухе до 700 °C Ge загорается при температуре образуется диоксид германия GeO_2 . Ge легко взаимодействует с галогенами и серой:

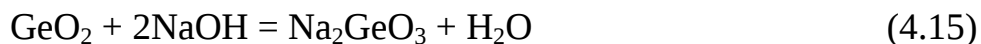


GeS_2 растворяется в щелочах и сульфидах аммония или щелочных металлов:



Оксид германия (IV) GeO_2 , — белое кристаллическое вещество, существующее в двух модификациях. Одна из модификаций частично растворима в воде с образование сложных германиевых кислот. Проявляет амфотерные свойства.

С щелочами GeO_2 взаимодействует как кислотный оксид:



GeO_2 взаимодействует с кислотами:



Нахождение в природе

Общее содержание германия в земной коре $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, то есть больше, чем, например, сурьмы, серебра, висмута.

Собственные минералы германия встречаются исключительно редко. Почти все они представляют собой сульфосоли: германит $\text{Cu}_2(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn})_2 (\text{S}, \text{As})_4$ (6 — 10 % Ge), аргиродит Ag_8GeS_6 (3,6 — 7 % Ge), конфильдит $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ge}) \text{S}_6$ (до 2 % Ge) и др. редкие минералы (ультрабазит, ранерит, франкеит).

Основная масса германия рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов. Так, например, в некоторых сфалеритах содержание германия достигает килограммов на тонну, в энаргитах до 5 кг/т, в пираргирите до 10 кг/т, в сульваните и франкеите 1 кг/т, в других сульфидах и силикатах — сотни и десятки г/т.

Германий концентрируется в месторождениях многих металлов — в сульфидных рудах цветных металлов, в железных рудах, в некоторых окисных минералах (хромите, магнетите, рутиле и др.), в гранитах, диабазах и базальтах. Кроме того, германий присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти.

Концентрация германия в морской воде $6 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Применение.

Производство транзисторов и микросхем. Тонкие пленки Ge, нанесенные на стекло, применяют в качестве сопротивлений в радарных установках.



Рис.4.4. Применение германия

Сплавы Ge с металлами используются в датчиках и детекторах. Диоксид германия применяют в производстве стекол, пропускающих инфракрасное

излучение. Теллурид германия издавна применяется как стабильный термоэлектрический материал и компонент термоэлектрических сплавов (термо-э.д.с 50 мкВ/К). Металлический германий сверхвысокой чистоты в производстве линз, и призм инфракрасной оптики. Применяется также в оптоволоконных системах (добавки тетрафторида германия в стекловолокно) и в электронных полупроводниковых диодах.

Биологическая роль.

Германий обнаружен в животных и растительных организмах. Малые количества германия не оказывают физиологического действия на растения, но токсичны в больших количествах. Германий нетоксичен для плесневых грибов.

Для животных германий малотоксичен. У соединений германия не обнаружено фармакологическое действие. Допустимая концентрация германия и его оксида в воздухе — 2 мг/м³, то есть такая же, как и для асбестовой пыли.

Соединения двухвалентного германия значительно более токсичны.

Интересные факты .

Германий примерно также хрупок, как и стекло. Некоторые справочники утверждают, что элемент №32 серебристого цвета, но это не всегда верно: цвет германия зависит от обработки его поверхности. Иногда он кажется почти черным, иногда похож на сталь, но иногда бывает и серебристым. Германий обнаружен на Солнце и в метеоритах. Ни одно из полученных до сих пор элементоорганических соединений германия не ядовито, в то время как большинство свинец и оловоорганических соединений (эти элементы – аналоги германия) токсичны.

Олово (лат. Stannum), Sn, химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 50, атомная масса 118,69; белый блестящий металл, тяжёлый, мягкий и пластичный. Элемент состоит из 10 изотопов с массовыми числами 112, 114-120, 122, 124; последний слабо радиоактивен; изотоп ¹²⁰Sn наиболее распространён (около 33%).



Рис.4.5. Олова

История Олово.

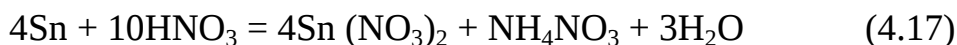
Сплавы Олова с медью - бронзы были известны уже в 4-м тыс. до н. э., а чистый металл во 2-м тыс. до н. э. В древнем мире из О. делали украшения, посуду, утварь. Происхождение названий "stannum" и "олово" точно не установлено. Отличные литейные свойства, ковкость, податливость резцу, благородный серебристо-белый цвет обусловили применение О. в декоративно-прикладном искусстве. В Древнем Египте из О. выполнялись украшения, напаянные на другие металлы. С конца 13 в. в западно-европейских странах появились сосуды и церковная утварь из О., близкие серебряным, но более мягкие по абрису, с глубоким и округлым штрихом гравировки (надписи, орнаменты).

Физические свойства Олово .

Олова имеет две полиморфные модификации. Кристаллическая решётка обычного β -Sn (белого О.) тетрагональная с периодами $a = 5,813$, $c = 3,176$; плотность $7,29 \text{ г/см}^3$. При температурах ниже $13,2^\circ\text{C}$ устойчиво α -Sn (серое О.) кубической структуры типа алмаза; плотность $5,85 \text{ г/см}^3$. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается превращением металла в порошок (см. Оловянная чума), $t_{\text{пл}} 231,9^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 2270^\circ\text{C}$. Температурный коэффициент линейного расширения $23 \cdot 10^{-6} (0-100^\circ\text{C})$; удельная теплоёмкость (0°C) $0,225 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$, т. е. $0,0536 \text{ кал/(г}\cdot\text{}^\circ\text{C)}$; теплопроводность (0°C) $65,8 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$, т. е. $0,157 \text{ кал/(см}\cdot\text{сек}\cdot\text{}^\circ\text{C)}$; удельное электрическое сопротивление (20°C) $0,115 \cdot 10^{-6} \text{ ом}\cdot\text{м}$, т. е. $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}\cdot\text{см}$.

Химические свойства.

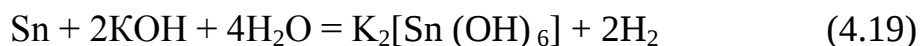
В соответствии с конфигурацией внешних электронов атома $5s^2 5p^2$ олова имеет две степени окисления: +2 и +4; последняя более устойчива; соединения Sn (II) - сильные восстановители. Сухим и влажным воздухом при температуре до 100 °С олова практически не окисляется: его предохраняет тонкая, прочная и плотная плёнка SnO_2 . По отношению к холодной и кипящей воде олова устойчиво. Стандартный электродный потенциал олова в кислой среде равен - 0,136 в. Из разбавленных HCl и H_2SO_4 на холоду олова медленно вытесняет водород, образуя соответственно хлорид SnCl_2 и сульфат SnSO_4 . В горячей концентрированной H_2SO_4 при нагревании олова растворяется, образуя $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и SO_2 . Холодная (0 °С) разбавленная азотная кислота действует на олова по реакции:



При нагревании с концентрированной HNO_3 (плотность 1,2-1,42 г/см³) олова окисляется с образованием осадка метаоловянной кислоты H_2SnO_3 , степень гидратации которой переменна:

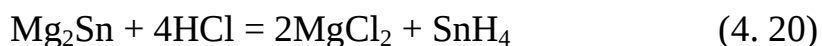


При нагревании олова в концентрированных растворах щелочей выделяется водород и образуется гексагидростаннат:



Кислород воздуха пассивирует олова, оставляя на его поверхности плёнку SnO_2 . Химически двуокись SnO_2 очень устойчива, а окись SnO быстро окисляется, её получают косвенным путём. SnO_2 проявляет преимущественно кислотные свойства, SnO - основные.

С водородом олова непосредственно не соединяется; гидрид SnH_4 образуется при взаимодействии Mg_2Sn и соляной кислоты:



Это бесцветный ядовитый газ, $t_{\text{кип}} -52$ °С; он очень непрочен, при комнатной температуре разлагается на Sn и H_2 в течение нескольких суток, а выше 150 °С - мгновенно. Образуется также при действии водорода в момент выделения на соли олова, например:



С галогенами олова даёт соединения состава SnX_2 и SnX_4 . Первые солеобразны и в растворах дают ионы Sn^{2+} , вторые (кроме SnF_4) гидролизуются водой, но растворимы в неполярных органических жидкостях. Около 50% всего производимого олова составляет вторичный металл; его получают из отходов белой жести, лома и различных сплавов. До 40% олова идёт на лужение консервной жести, остальное расходуется на производство припоев, подшипниковых и типографских сплавов (см. Оловянные сплавы). Двуокись SnO_2 применяется для изготовления жаростойких эмалей и глазурей. Соль - станнит натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ используется в протравном крашении тканей. Кристаллический SnS_2 ("сусальное золото") входит в состав красок, имитирующих позолоту. Станнид ниобия Nb_3Sn - один из наиболее используемых сверхпроводящих материалов.

Свинец (лат. Plumbum), Pb, химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 82, атомная масса 207,2. Свинец - тяжелый металл голубовато-серого цвета, очень пластичный, мягкий (режется ножом, царапается ногтем). Природный Свинец состоит из 5 стабильных изотопов с массовыми числами 202 (следы), 204 (1,5%), 206 (23,6%), 207 (22,6%), 208 (52,3%). Последние три изотопа - конечные продукты радиоактивных превращений ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . При ядерных реакциях образуются многочисленные радиоактивные изотопы Свинца.



Рис.4.6. Внешние виды металла свинца

Историческая справка.

Свинец был известен за 6-7 тысяч лет до н. э. народам Месопотамии, Египта и других стран древнего мира. Он служил для изготовления статуй, предметов домашнего обихода, табличек для письма. Римляне пользовались свинцовыми трубами для водопроводов. Алхимики называли свинец Сатурном и обозначали его знаком этой планеты. Соединения свинец - "свинцовая зола" PbO , свинцовые белила $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ применялись в Древней Греции и Риме как составные части лекарств и красок. Когда было изобретено огнестрельное оружие, свинец начали применять как материал для пуль. Ядовитость свинца отметили еще в 1 веке н. э. греческий врач Диоскорид и Плиний Старший.

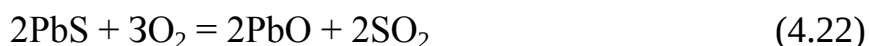
Распространение свинца в природе.

Содержание свинца в земной коре (кларк) $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Образование в земной коре около 80 минералов, содержащих свинец (главный из них галенит PbS), связано в основном с формированием гидротермальных месторождений. В зонах окисления полиметаллических руд образуются многочисленные (около 90) вторичные минералы: сульфаты (англезит $PbSO_4$), карбонаты (церуссит $PbCO_3$), фосфаты [пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$].

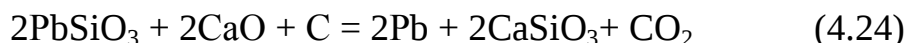
В биосфере свинец в основном рассеивается, его мало в живом веществе ($5 \cdot 10^{-5}\%$), морской воде ($3 \cdot 10^{-9}\%$). Из природных вод свинец отчасти сорбируется глинами и осаждается сероводородом, поэтому он накапливается в морских илах с сероводородным заражением и в образовавшихся из них черных глинах и сланцах.

Получение свинца.

Металлический свинец получают окислительным обжигом PbS с последующим восстановлением PbO до сырого Pb ("веркблея") и рафинированием (очисткой) последнего. Окислительный обжиг концентрата ведется в агломерационных ленточных машинах непрерывного действия. При обжиге PbS преобладает реакция:



Кроме того, получается и немного сульфата PbSO_4 , который переводят в силикат PbSiO_3 , для чего в шихту добавляют кварцевый песок. Одновременно окисляются и сульфиды других металлов (Cu , Zn , Fe), присутствующие как примеси. В результате обжига вместо порошкообразной смеси сульфидов получают агломерат - пористую спекшуюся сплошную массу, состоящую преимущественно из оксидов PbO , CuO , ZnO , Fe_2O_3 . Куски агломерата смешивают с коксом и известняком и эту смесь загружают в ватержетную печь, в которую снизу через трубы ("фурмы") подают воздух под давлением. Кокс и оксид углерода (II) восстанавливают PbO до Pb уже при невысоких температурах (до $500\text{ }^\circ\text{C}$). При более высоких температурах идут реакции:



Физические свойства свинца.

Свинец кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке ($a = 4,9389\text{\AA}$), аллотропических модификаций не имеет. Атомный радиус $1,75\text{\AA}$, ионные радиусы: Pb^{2+} $1,26\text{\AA}$, Pb^{4+} $0,76\text{\AA}$; плотность $11,34\text{ г/см}^3(20\text{ }^\circ\text{C})$; $t_{\text{пл}} 327,4\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} 1725\text{ }^\circ\text{C}$; удельная теплоемкость при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $0,128\text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$ [$0,0306\text{ кал/г}\cdot\text{ }^\circ\text{C}$]; теплопроводность $33,5\text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$ [$0,08\text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{ }^\circ\text{C}$]; температурный коэффициент линейного расширения $29,1\cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре; твердость по Бринеллю $25\text{--}40\text{ Мн/м}^2$ ($2,5\text{--}4\text{ кгс/мм}^2$); предел прочности при растяжении $12\text{--}13\text{ Мн/м}^2$, при сжатии около 50 Мн/м^2 ; относительное удлинение при разрыве $50\text{--}70\%$. Наклеп не повышает механических свойств свинца, так как температура его рекристаллизации лежит ниже комнатной (около $-35\text{ }^\circ\text{C}$ при степени деформации 40% и выше). Свинец диамагнитен, его магнитная восприимчивость $-0,12\cdot 10^{-6}$. При $7,18\text{ К}$ становится сверхпроводником.

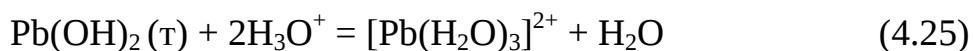
Химические свойства свинца.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома Pb $6s^26p^2$, в соответствии с чем он проявляет степени окисления $+2$ и $+4$. Свинец сравнительно мало активен химически. Металлический блеск свежего

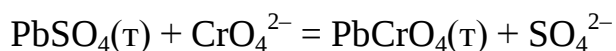
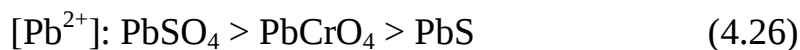
разреза свинца постепенно исчезает на воздухе вследствие образования тончайшей пленки PbO, предохраняющей от дальнейшего окисления. С кислородом образует ряд оксидов Pb₂O, PbO, PbO₂, Pb₃O₄ и Pb₂O₃. В отсутствие O₂ вода при комнатной температуре на свинец не действует, но он разлагает горячий водяной пар с образованием оксида свинца и водорода. Соответствующие оксидам PbO и PbO₂ гидрооксиды Pb(OH)₂ и Pb(OH)₄ имеют амфотерный характер. В ряду напряжений Pb стоит выше водорода (нормальные электродные потенциалы соответственно равны -0,126 в для Pb = Pb²⁺ + 2e и +0,65 в для Pb = Pb⁴⁺ + 4e). Однако свинец не вытесняет водород из разбавленной соляной и серной кислот, вследствие перенапряжения H₂ на Pb, а также образования на поверхности металла защитных пленок трудно-растворимых хлорида PbCl₂ и сульфата PbSO₄. Концентрированные H₂SO₄ и HCl при нагревании действуют на Pb, причем получают растворимые комплексные соединения состава Pb(HSO₄)₂ и H₂[PbCl₄]. Азотная, уксусная, а также некоторые органические кислоты (например, лимонная) растворяют свинец с образованием солей Pb (II). По растворимости в воде соли делятся на растворимые (ацетат, нитрат и хлорат свинца), малорастворимые (хлорид и фторид) и нерастворимые (сульфат, карбонат, хромат, фосфат, молибдат и сульфид). Соли Pb (IV) могут быть получены электролизом сильно подкисленных H₂SO₄ растворов солей Pb (II); важнейшие из солей Pb (IV)- сульфат Pb(SO₄)₂ и ацетат Pb(C₂H₃O₂)₄. Соли Pb (IV) склонны присоединять избыточные отрицательные ионы с образованием комплексных анионов, например, плюмбатов (PbO₃)²⁻ и (PbO₄)⁴⁻, хлороплюмбатов (PbCl₆)²⁻, гидроксоплюмбатов [Pb(OH)₆]²⁻ и других. Концентрированные растворы едких щелочей при нагревании реагируют с Pb с выделением водорода и гидроксоплюмбитов типа X₂[Pb(OH)₄].

Э^{II} Оксиды ЭО PbO (устойчив: глёт, массикот) Устойчивость ст.ок. +II растёт

Гидроксид Pb(OH)₂ малорастворимы и амфотерны:

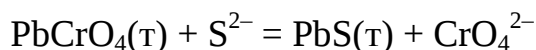


Соли Pb^{II} все малорастворимы в воде (кр. нитрата, перхлората, ацетата)



белый

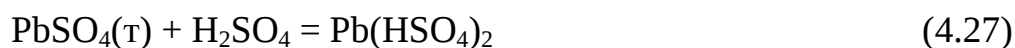
желтый



жёлтый

черный

Растворение осадков:



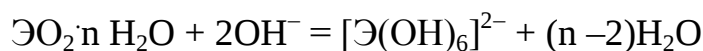
Э^{IV}

Оксиды ЭO_2

PbO_2 с. окислитель

амфотерн. с преобладанием кислотн. св-в

полигидраты $\text{ЭO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (уст. при $\text{pH} < 7$)



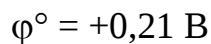
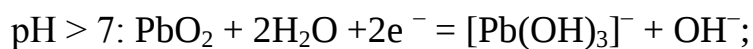
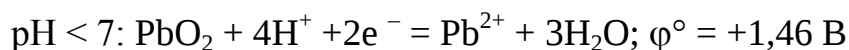
Получение



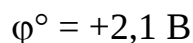
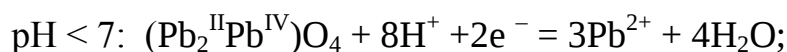
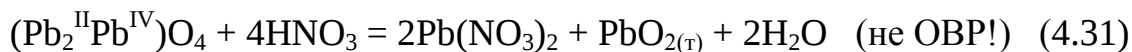
(вода – катализатор ОВР)

Окислительно-восстановительные свойства

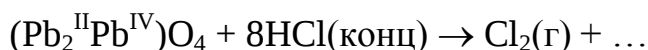
PbO_2 – сильный окислитель



$(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ – свинцовый сурик (двойной оксид)



Примеры: $\text{PbO}_2 + 8\text{H}^+ + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \dots$



PbO₂



Pb₃O₄



Рис.4.7. Оксиды свинца

Применение свинца.

Свинец широко применяют в производстве свинцовых аккумуляторов, используют для изготовления заводской аппаратуры, стойкой в агрессивных газах и жидкостях. Свинец сильно поглощает γ -лучи и рентгеновские лучи, благодаря чему его применяют как материал для защиты от их действия (контейнеры для хранения радиоактивных веществ, аппаратура рентгеновских кабинетов и других). Большие количества свинца идут на изготовление оболочек электрических кабелей, защищающих их от коррозии и механических повреждений. На основе свинца изготавливают многие свинцовые сплавы. Оксид свинца PbO вводят в хрусталь и оптическое стекло для получения материалов с большим показателем преломления.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ IV

Элементы главной подгруппы IV ГРУППЫ Периодической системы элементов.

1. Массовые доли SiO₂, CaO и Na₂O в стекле составляют 73, 10 и 17 %, соответственно. Каковы должны быть массовые доли песка (содержащего 98 % SiO₂), мела (содержащего 96 % CaCO₃) и соды (содержащей 95 % Na₂CO₃) для получения стекла такого состава? (Примечание: оксиды кальция и натрия, являющиеся компонентами стекла, образуются при термическом разложении солей, в нашем случае - карбонатов кальция и натрия).
2. Сколько килограммов поташа (K₂CO₃, разлагающегося при нагревании на оксид калия и углекислый газ), оксида свинца PbO и диоксида кремния (SiO₂) требуется для получения 100 кг хрусталя, если в его состав входят 60 % SiO₂, 30 % PbO и 10 % K₂O?

3. Сколько килограммов диоксида кремния (SiO_2) и кокса, содержащего 95 % углерода C, требуется для...
4. Вычислите массу оксида углерода(IV), если он хранится в баллоне объемом 20 л. при температуре 22°C и давлении 500 кПа. (Ответ: 179,4 г.)
5. Оксид углерода (IV), полученный при сжигании угля массой 50 г., пропустили через раствор гидроксида кальция. Вычислить массу полученного осадка.
6. Вычислить массовую долю углерода в карбиде кальция.
7. Определите валентность и степень окисления углерода в соединениях: C_2H_6 , CO_2 и HCOOH .
8. Как изменится скорость реакции горения этилена при увеличении концентрации кислорода в 3 раза $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?
9. Определите pH и α % 0,001 М раствора угольной кислоты, имея в виду только первую ступень её электролитической диссоциации.
10. Массовая доля углерода в угле 95 %. Рассчитать массу этого угля, которая потребуется для восстановления до металла 54 г оксида олова(II). Углерод восстанавливается до оксида углерода(II).
11. Оксид углерода(IV), полученный действием избытка соляной кислоты на карбонат кальция массой 4 г, растворили в воде массой 2 кг. Рассчитать массовую долю оксида углерода(IV) в полученном растворе.
12. Напишите уравнения и вычислите константу гидролиза Na_2CO_3 по обеим ступеням. Определите степень гидролиза по обеим ступеням в децимолярном растворе. Вычислите водородный показатель раствора.
13. Образец мрамора массой 10,5 г при взаимодействии с соляной кислотой выделяет 2,24 л CO_2 (н.у.). Определите массовую долю карбоната кальция в этом образце мрамора.
14. Определите относительную атомную массу элемента кремния, состоящего из природных изотопов: $^{28}_{14}\text{Si}$ - 92,3%; $^{29}_{14}\text{Si}$ - 4,7%; $^{30}_{14}\text{Si}$ - 3,0%.
15. Массовые доли Si и H в соединении соответственно равны 91,3% и 8,7%. Определите его формулу.

16. Для получения кремния из оксида кремния(IV) в качестве восстановителя применяют кокс: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$. Рассчитать массу оксида кремния(IV), которую можно восстановить с помощью кокса массой 50 кг (массовая доля углерода в коксе составляет 95 %).

17. Вычислить массу кремния, которая может прореагировать с горячим раствором щелочи объёмом 200 мл (массовая доля NaOH 35 %, плотность раствора 1,38 г/мл). Определить объём водорода, выделяющегося в результате этой реакции.

18. Кремний, полученный из оксида кремния(IV) массой 30 г по реакции восстановления оксида углеродом, сплавил с магнием. К продукту реакции прилили соляную кислоту (в избытке). Рассчитать объём газа, приведённого к н.у., который выделился при этом. Написать уравнения всех реакций.

19. Взаимодействие кремния с раствором щёлочи протекает по схеме: $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$. Сколько кремния и 30%-ного раствора щёлочи потребуется для получения 15 м³ водорода (н.у.)?

20. Для получения свободного кремния из кремнезёма в качестве восстановителя применяется металлический магний. Написать уравнение и вычислить, сколько кремния можно получить с помощью 48 кг магния?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Укажите твердое вещество, образующееся при термическом разложении малахита $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$

- A. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ B. CuCO_3 C. CuO
D. CuOHCO_3 E. CuOH

2. В каком соединении массовая доля углерода равна его атомной массе?

- A. CaCO_3 B. CO C. H_2CO_3 D. CO_2 E. MgCO_3

3. В реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ начальные концентрации CO и H₂O равны соответственно 2 и 3 моль/л., константа равновесия при 850⁰ равна 1.

Определите концентрацию CO_2 (моль/л.) в равновесии

- A. 1,8 B. 1,2 C. 0,8 D. 2,4 E. 1,4

4. Сколько литров ацетилена, измеренного при 27°C и 950 мм.рт.ст. , можно получить из 1 кг карбида кальция?
- A. 233,3г. B. 296,5 C. 291,5 D. 266,6 E. 166,6
5. $2,8\text{ л.}$ газа весят $5,5\text{ г.}$ Вычислить относительную молекулярную массу газа.
- A. 16 B. 75 C. 44 D. 32 E. 26
6. При сгорании $22,4\text{ л.}$ метана CH_4 выделилось $890,57\text{ кДж}$ тепла. Сколько теплоты выделится, если сгорит 100 л. метана CH_4 ?
- A. 2885 кДж/моль B. -2885 кДж/моль
C. $-3976,2\text{ кДж/моль}$ D. $3976,2\text{ кДж/моль}$
E. 3885 кДж/моль
7. В баллоне вместимостью 40 л находится 77 г CO_2 . Манометр, присоединенный к баллону, показывает давление $106,6\text{ кПа}$. Вычислить температуру газа.
- A. 293 К B. 297 К C. 298 К D. 263 К E. 273 К
8. Определить количество молекул воды, если в кристаллогидрате $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массовая доля воды составляет $62,94\%$
- A. 10 B. 7 C. 5 D. 2 E. 12
9. Сколько карбонат-ионов (моль/л) образуется при диссоциации двух молекул карбоната натрия и молекулы карбоната алюминия
- A. 5 B. 2 C. 3 D. 4 E. 7
10. Чему равна валентность и степень окисления атома углерода и кислорода в молекуле угарного газа?
- A. 3;3; +2;-2 B. 2;2; +2; -2 C. 2;2; 3;3
D. 3;3; +3; -3 E. 3;2; +2; -3
11. При действии на 10 г смеси кремния и углерода едкого натрия выделился $4,48\text{ л.}$ (н.у) газа. Определить массу (%) кремния в смеси
- A. 28 B. 40 C. 56 D. 60 E. 50
12. Определить элемент IV группы, если массовое соотношение его хлорида и оксида с наивысшей валентностью находится соответственно $17:6$
- A. Si B. C C. Sn D. Pb E. Ge

13. Сколько граммов едкого натрия потребуется для получения 67,2 л (н.у) водорода по следующей реакции



A.120 B.22 C.33 D.44 E.60

14. Какая электронная формула соответствует атому кремния?

A. ...2p⁶3s²3p² B. ...2p³3s²3p⁶ C. ...2p⁶3s¹3p³

D. ...2p³3s²3p⁴ E. ...2p⁴3s¹3p⁴

15. В растворе какой кислоты растворяется кремний?

A. HF B. H₂CO₃ C. HNO₃ D. HNO₂ E. H₂SO₄

16. В растворе какого вещества растворяется диоксид кремния?

A. KOH B. H₂CO₃ C. HNO₃ D. KCl E. H₂SO₄

18. В растворе какой кислоты растворяется кремний?

A. HF B. H₂CO₃ C. HNO₃ D. HNO₂ E. H₂SO₄

19. В растворе какого вещества растворяется диоксид кремния?

A. KOH B. H₂CO₃ C. HNO₃ D. KCl E. H₂SO₄

20. 56 л. газа весят 110 г. Вычислить относительную молекулярную массу газа.

A. 16,5 B. 75,4 C. 44,8 D. 32,5 E. 26,6

ГЛАВА V. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.

5.1. Групповые и индивидуальные свойства азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Аллотропные модификации фосфора, мышьяка и сурьмы.

В главную подгруппу V группы входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут (табл. 5.1). Они имеют электронную конфигурацию s^2p^3 .

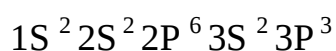
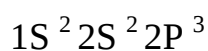
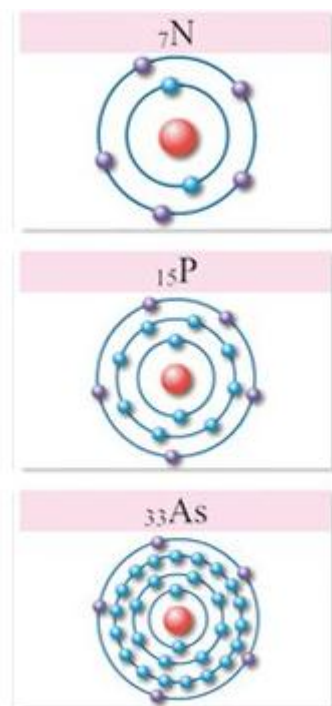


Рис.5.1.Электронная конфигурация

Таблица 5.1.

Групповые свойства элементов главной подгруппы V группы.

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Порядковый номер	7	15	33	51	83
Энергия ионизации, эВ	14.5	11.0	10.0	8.6	8.0
Электроотрицательность	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
Радиус атома, нм	0.071	0.130	0.148	0.161	0.182
Температура плавления, °C	-210	441	615	630.5	271.3
Температура кипения, °C	-196	257	615	1634	1550
Плотность, г/см ³	0.81	1.83	5.72	6.68	9.80
	(-196 °C)	белый	серый		
Неметаллические свойства	Уменьшаются				

Индивидуальные свойства в ряду элементов главной подгруппы V группы изменяются в достаточно широких пределах. Так, с ростом порядкового номера сильно возрастает металлический характер элементов: наблюдается переход от типичного неметалла азота к чисто металлическому элементу висмуту, что хорошо прослеживается в значениях и энергии ионизации, и электроотрицательности. Действительно, у типичного неметалла N они высоки, а у Bi – сравнительно низки.

Исходя из структуры электронной конфигурации s^2p^3 , можно ожидать, что возможны следующие степени окисления элементов рассматриваемой группы в их соединениях:

+3, когда элементы отдают 3 p-электрона на образование химических связей;

-3, когда они принимают 3 электрона на p-орбиталь;

+5, когда “распариваются” s-электроны и образуется 5 неспаренных электронов.

Фосфор встречается в нескольких твердых модификациях. Белый фосфор очень ядовит, очень реакционноспособен и нестабилен. При разогревании в условиях недостатка воздуха белый фосфор превращается в неядовитый и стабильный красный фосфор, который находит применение в спичечной промышленности для изготовления поджигающих поверхностей спичечных коробков. Если белый фосфор разогреть под давлением, он переходит в черный фосфор, который обладает полупроводниковыми свойствами и кристаллизуется в слоистые структуры.

Фосфор может быть получен из фосфата кальция и кокса при 1400 °C в специальных печах:



Фосфор при этом удаляется из печи в виде пара, из которого получается белый фосфор.

Факты из истории

Известен мышьяк с глубокой древности:

1. в трудах Диоскорида (I в. н.э.) упоминается о прокаливании вещества, которое сейчас называют сернистым мышьяком;
2. в III-IV в. в отрывочных записях, приписываемых Зозимосу (египетский или греческий алхимик), есть упоминание о металлическом мышьяке;
3. у греческого писателя Олимпиодоруса (V в. н.э.) описано изготовление белого мышьяка обжигом сульфида;
4. в VIII в. арабский алхимик Гебер получил трехокись мышьяка;
5. в средние века люди начали сталкиваться с трехокисью мышьяка при переработке мышьяксодержащих руд, и белый дым газообразного As_2O_3 получил название рудного дыма;
6. получение свободного металлического мышьяка приписывают немецкому алхимику Альберту фон Больштедту и относят примерно к 1250 г., хотя греческие и арабские алхимики бесспорно получали мышьяк (нагреванием его трехоксида с органическими веществами) раньше Больштедта;
7. в 1733 г. доказано, что белый мышьяк – это «земля», окись металлического мышьяка;
8. в 1760 г. француз Луи Клод Каде получил первое органическое соединение мышьяка, известное как жидкость Каде или окись «какодила»; формула этого вещества $[(CH_3)_2As]_2O$;
9. в 1775 г. Карл Вильгельм Шееле получил мышьяковистую кислоту и мышьяковистый водород;
10. в 1789 г. Антуан Лоран Лавуазье признал мышьяк самостоятельным химическим элементом.



Рис.5.2 . Диоскорида , Гебер, Луи Клод Каде, Антуан Лоран Лавуазье .

Мышьяк – серебристо-серое или оловянно-белое вещество, в свежем изломе обладающее металлическим блеском. Но на воздухе он быстро тускнеет. Представляет собой хрупкий полуметалл стального цвета (расположен в периодической системе на границе между металлами и неметаллами, поэтому и называется «полуметаллом»). Для мышьяка, как и для других полуметаллов характерно образование ковалентной кристаллической решётки и наличие металлической проводимости. Но все же мышьяк-неметалл.

Физические свойства:

1. При нагревании выше 600°C мышьяк возгоняется, не плавясь, а под давлением 37 атм. Плавится при 818°C .
2. Плотность (при н. у.)- $5,73 \text{ г/см}^3$ (серый мышьяк)
3. Температура кипения = 876 К (Кельвин)

Аллотропные модификации мышьяка. Несмотря на то, что мышьяк относится к неметаллам, он имеет 4 аллотропные модификации- белый, желтый, черный и металлический (или серый) мышьяк. Последние 2 обладают свойствами металлов.

1. Серый мышьяк - хрупкая серо-стальная кристаллическая масса с металлическим блеском, который на воздухе быстро пропадает из-за окисления поверхностного слоя.
2. Черный мышьяк - самая устойчивая его форма - порошок черного цвета, как и большинство металлов, в мелкодисперсном (очень мелком, который может пройти через сито.) состоянии (вспомните чернь серебра). В отличие от серой формы устойчива на воздухе, но при 2859°C переходит в серую форму.
3. Нахождение в природе.
4. Мышьяк — рассеянный элемент. Содержание в земной коре $1,7 \times 10^{-4}\%$ по массе. В морской воде $0,003 \text{ мг/л}$.
5. Это вещество может встречаться в самородном состоянии, имеет вид металлически блестящих серых скорлупок или плотных масс, состоящих из маленьких зернышек.



Рис.5.3. Черный и серый мышьяк.

Известно около 200 мышьяксодержащих минералов. В небольших концентрациях часто содержится в свинцовых, медных и серебряных рудах. Довольно часто встречаются два природных соединения мышьяка с серой: оранжево-красный прозрачный реальгар As_2S_3 и лимонно-желтый аурипигмент As_2S_3 . Минерал, имеющий промышленное значение — арсенопирит (мышьяковый колчедан) FeAsS или $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$ (46 % As), также добывают мышьяковистый колчедан — лёллинит (FeAs_2) (72,8 % As), скородит FeAsO_4 (27 — 36 % As). Большая часть мышьяка добывается попутно при переработке мышьяксодержащих золотых, свинцово-цинковых, медноколчеданных и других руд.



Рис.5.4. Природные соединения мышьяка. Реальгар, аурипигмент, скородит .

Получение мышьяка

Мышьяк получают в промышленности нагреванием мышьякового колчедана:



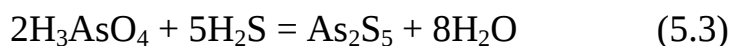
или (реже) восстановлением As_2O_3 углем. Оба процесса ведут в ретортах из огнеупорной глины, соединенных с приемником для конденсации паров мышьяка. Мышьяковистый ангидрид получают окислительным обжигом

мышьяковых руд или как побочный продукт обжига полиметаллических руд, почти всегда содержащих мышьяк. При окислительном обжиге образуются пары As_2O_3 , которые конденсируются в уловительных камерах. Сырой As_2O_3 очищают возгонкой при 500-600 °С. Очищенный As_2O_3 служит для производства мышьяка и его препаратов.

В настоящее время для получения металлического мышьяка чаще всего нагревают арсенопирит в муфельных печах без доступа воздуха. При этом освобождается мышьяк, пары которого конденсируются и превращаются в твердый мышьяк в железных трубках, идущих от печей, и в особых керамических приёмниках. Остаток в печах потом нагревают при доступе воздуха, и тогда мышьяк превращается в As_2O_3 . Металлический мышьяк получается в довольно незначительных количествах, и главная часть мышьяксодержащих руд перерабатывается в белый мышьяк, то есть в триоксид мышьяка — мышьяковистый ангидрид As_2O_3 .

Химические свойства мышьяка

С галогенами мышьяк соединяется непосредственно; при обычных условиях AsF_5 - газ; AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 - бесцветные легко летучие жидкости; AsI_3 и As_2I_4 - красные кристаллы. При нагревании мышьяка с серой получены сульфиды: оранжево-красный As_4S_4 и лимонно-желтый As_2S_3 . Бледно-желтый сульфид As_2S_5 осаждается при пропускании H_2S в охлаждаемый льдом раствор мышьяковой кислоты (или ее солей) в дымящей соляной кислоте:



около 500 °С он разлагается на As_2S_3 и серу. Все сульфиды мышьяка нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Сильные окислители (смеси $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HCl} + \text{KClO}_3$) переводят их в смесь H_3AsO_4 и H_2SO_4 . Сульфид As_2S_3 легко растворяется в сульфидах и полисульфидах аммония и щелочных металлов, образуя соли кислот - тиомышьяковистой H_3AsS_3 и тиомышьяковой H_3AsS_4 .

Мышьяк-Яд

В сознании многих слова «яд» и «мышьяк» идентичны. Так уже сложилось исторически. Известны рассказы о ядах Клеопатры. В Риме славились яды Локусты. Обычным орудием устранения политических и прочих противников яд был также в средневековых итальянских республиках. В Венеции, например, при дворе держали специалистов-отравителей. И главным компонентом почти всех ядов был мышьяк.

Мышьяк-Лекарство

Мышьяк используется в стоматологии для лечения пульпы (ткани, содержащей нервы, кровеносные и лимфатические сосуды). Всемирную известность приобрел сальварсан, 606-й препарат Пауля Эрлиха – немецкого врача, открывшего в начале XX в. первое эффективное средство борьбы с люэсом (Сифилис- венерическое инфекционное заболевание). Это действительно был 606-й из испытанных Эрлихом мышьяковистых препаратов.

Используют в медицинской практике и некоторые неорганические соединения мышьяка. Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , арсенит калия $KAsO_2$, гидроарсенат натрия $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (в минимальных дозах)-тормозят окислительные процессы в организме, усиливают кроветворение. Те же вещества – как наружное – назначают при некоторых кожных заболеваниях. Именно мышьяку и его соединениям приписывают целебное действие некоторых минеральных вод.

Мышьяк в организме

В качестве микроэлемента мышьяк повсеместно распространен в живой природе. Среднее содержание мышьяка в почвах $4 \cdot 10^{-4}\%$, в золе растений - $3 \cdot 10^{-5}\%$. Содержание мышьяка в морских организмах выше, чем в наземных (в рыбах 0,6-4,7 мг в 1 кг сырого вещества, накапливается в печени).

Среднее содержание мышьяка в теле человека 0,08-0,2 мг/кг. В крови мышьяк концентрируется в эритроцитах, где он связывается с молекулой гемоглобина. Наибольшее количество его (на 1 г ткани) обнаруживается в почках и печени. Много мышьяка содержится в легких и селезенке, коже и

волосах; сравнительно мало - в спинномозговой жидкости, головном мозге (главным образом гипофизе), половых железах и других.

Мышьяк участвует в окислительно-восстановительных реакциях: окислительном распаде сложных углеводов, брожении, гликолизе и т. п.

Соединения мышьяка применяют в биохимии как специфические ингибиторы ферментов для изучения реакций обмена веществ.

Сурьма

Сурьма́ (лат. Stibium; обозначается символом Sb)

Химический элемент 15-й группы, главной подгруппы пятого периода

Имеет порядковый номер 51

Атомная масса 121,75

История

В странах Востока она употреблялась примерно за 3000 лет до н. э. для изготовления сосудов. В Древнем Египте уже в 19 в. до н. э. порошок сурьмяного блеска (природный Sb_2S_3) применялся для чернения бровей.

Нахождение в природе

Месторождения сурьмы известны в ЮАР, Алжире, Армении, Таджикистане, Болгарии, Якутии, Финляндии, Китае, Киргизии, Читинской области.



Рис.5.5. Внешние виды металла сурьмы

Физические свойства

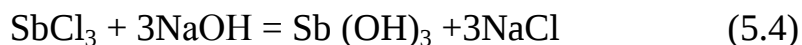
полуметалл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, грубозернистое строение, плотность 6,68 г/см³, температура плавления=6305°С, температура кипения - 1634°С, при застывании расширяется.

Сурьма известна в кристаллической и трех аморфных формах: взрывчатая, черная и желтая. Взрывчатая Сурьма (плотность 5,64-5,97 г/см³) взрывается при любом соприкосновении; образуется при электролизе раствора SbCl₃. Черная (плотность 5,3 г/см³) - при быстром охлаждении паров Сурьмы. Желтая - при пропускании кислорода в сжиженный SbH₃. Желтая и черная Сурьма неустойчивы, при пониженных температурах переходят в обыкновенную Сурьму.

Химические свойства

В соединениях проявляет степени окисления главным образом +5, +3 и -3. С кислородом взаимодействует при температуре выше 630 °С с образованием Sb₂O₃.

Гидроксид сурьмы:

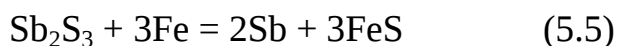


При сплавлении с серой получают сульфиды сурьмы, так же взаимодействует с фосфором и мышьяком.

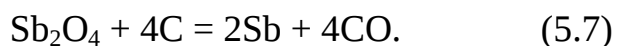
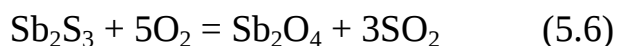
Получение сурьмы.

Существует два метода:

Сплавление сульфида с железом (метод вытеснения)



Обжиг сульфида и восстановление полученной четырехокси сурьмы углем (метод обжига - восстановления)



Применение

- ▣ Батареи
- ▣ Типографские сплавы
- ▣ Стрелковое оружие и трассирующие пули
- ▣ Оболочки кабелей
- ▣ Спички
- ▣ Лекарства, противопротозойные средства

Висмут.

Висмут (лат. Bismuthum), Bi, химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 83, атомная масса 208,980; серебристо-серый металл с розоватым оттенком. Природный В. состоит из одного стабильного изотопа ^{209}Bi .

В. был известен в 15-16 вв., но долгое время его считали разновидностью олова, свинца или сурьмы. За самостоятельный металл В. был признан в середине 18 в. Французский химик А. Лавуазье включил его в список простых тел. Происхождение названия "В." не установлено.

Содержание В. в земной коре $2 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. В. встречается в природе в виде многочисленных минералов, из которых главнейшие - висмутовый блеск Bi_2S_3 , висмут самородный Bi, бисмит Bi_2O_3 и др. (см. Висмутовые руды). В большем количестве, но в малых концентрациях В. встречается как изоморфная примесь в свинцово-цинковых, медных, молибденово-кобальтовых и олово-вольфрамовых рудах. Около 90% мирового потребления покрывается попутной добычей Bi при переработке полиметаллических руд.

Физические и химические свойства.

Висмут имеет ромбоэдрическую решётку с периодом $a = 4,7457 \text{ \AA}$ и углом $\alpha = 57^\circ 14' 13''$. Плотность $9,80 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}} 271,3^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} 1560^\circ\text{C}$. Удельная теплоёмкость (20°C) $123,5 \text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$ ($0,0294 \text{ кал/г}\cdot\text{C}$); термический коэффициент линейного расширения при комнатной температуре $13,3 \cdot 10^{-6}$; удельная теплопроводность (20°C) $8,37 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$ [$0,020 \text{ кал/(см}\cdot\text{сек}\cdot\text{C)}$]; удельное электрическое сопротивление (20°C) $106,8 \cdot 10^{-8} \text{ ом}\cdot\text{м}$ ($106,8 \cdot 10^{-6} \text{ ом}\cdot\text{см}$). В. - самый диамагнитный металл. Удельная магнитная восприимчивость равна $-1,35 \cdot 10^{-6}$. Под влиянием магнитного поля электросопротивление В. увеличивается в большей степени, чем у других металлов, что используется для измерения индукции сильных магнитных полей (см. Висмутовая спираль). Сечение захвата тепловых нейтронов у В. мало ($34 \cdot 10^{-31} \text{ м}^2$ или $0,034 \text{ барна}$). При комнатной температуре В. хрупок, легко раскалывается по плоскостям спайности, в фарфоровой ступке

растирается в порошок. При температуре 120-150°C ковок; горячим прессованием (при 240-250°C) из него можно изготовить проволоку диаметром до 0,1 мм, а также пластинки толщиной 0,2-0,3 мм. Твёрдость по Бринеллю 93 Мн/м² (9,3 кгс/мм²), по Моосу 2,5. При плавлении В. уменьшается в объёме на 3,27%. В. в сухом воздухе устойчив, во влажном наблюдается его поверхностное окисление. При нагревании выше 1000°C сгорает голубоватым пламенем с образованием окиси Bi₂O₃. В ряду напряжений В. стоит между водородом и медью, поэтому в разбавленной серной и соляной кислотах не растворяется; растворение в концентрированных серной и азотной кислотах идёт с выделением SO₂ и соответствующих окислов азота.

Висмут проявляет валентность 2, 3 и 5. Соединения Bi низших валентностей имеют основной характер, высших - кислотный. Из кислородных соединений Bi наибольшее значение имеет трёхокись Bi₂O₃, при нагревании меняющая свой жёлтый цвет на красно-коричневый. Bi₂O₃ применяют для получения висмутовых солей. В разбавленных растворах висмутовые соли гидролизуются. Хлорид BiCl₃ гидролизуются с выпадением хлорокиси BiOCl, нитрат Bi(NO₃)₃ - с выпадением основной соли BiONO₃·BiOOH. Способность солей В. гидролизаться используется для его очистки. Соединения 5-валентного В. получают с трудом; они являются сильными окислителями. Соль KBiO₃ (соответствующая ангидриду Bi₂O₅) образуется в виде буро-красного осадка на платиновом аноде при электролизе кипящего раствора смеси KOH, KCl и взвеси Bi₂O₃. В. легко соединяется с галогенами и серой. При действии кислот на сплав В. с магнием образуется висмутин (висмутистый водород) BiH₃; в отличие от арсина AsH₃, висмутин - соединение неустойчивое и в чистом виде (без избытка водорода) не получено. С некоторыми металлами (свинцом, кадмием, оловом) Bi образует легкоплавкие эвтектики; с натрием, калием, магнием и кальцием - интерметаллические соединения с температурой плавления, значительно превышающей температуры плавления исходных компонентов. С расплавами алюминия, хрома и железа Bi не взаимодействует.

Получение и применение.

Основное количество В. добывается попутно при огневом рафинировании чернового свинца (веркблея). Пирометаллургический способ основан на способности В. образовывать тугоплавкие интерметаллические соединения с К, Na, Mg и Ca. В расплавленный свинец добавляют указанные металлы и образовавшиеся твёрдые соединения их с В. (дроссы) отделяют от расплава. Значительное количество В. извлекают из шламов электролитического рафинирования свинца в кремнефтористоводородном растворе, а также из пылей и шламов медного производства. Содержащие В. дроссы и шламы сплавляют под щелочными шлаками. Полученный черновой металл содержит примеси As, Sb, Cu, Pb, Zn, Se, Te, Ag и некоторых других элементов. Выплавка В. из собственных руд производится в небольшом масштабе. Сульфидные руды перерабатывают осадительной плавкой с железным скрапом. Из окисленных руд В. восстанавливают углём под слоем легкоплавкого флюса.

Для грубой очистки чернового В. применяются в зависимости от состава примесей различные методы: зейгерование, окислительное рафинирование под щелочными флюсами, сплавление с серой и др. Наиболее трудно отделяемая примесь свинца удаляется (до 0,01%) продуванием через расплавленный металл хлора. Товарный висмут содержит 99,9-99,98% основного металла. Висмут высокой чистоты получают зонной перекристаллизацией в кварцевых лодочках в атмосфере инертного газа. Значительное количество Висмута идёт для приготовления легкоплавких сплавов, содержащих свинец, олово, кадмий (см., например, Вуда сплав), которые применяют в зубоорудном протезировании, для изготовления клише с деревянных матриц, в качестве выплавляемых пробок в автоматических противопожарных устройствах, при напайке колпаков на бронебойные снаряды и т.д. Расплавленный Вi может служить теплоносителем в ядерных реакторах. Быстро увеличивается потребление В. в соединениях с Те для термоэлектрогенераторов. Эти соединения из-за

благоприятного сочетания величин теплопроводности, электропроводности и термоэлектродвижущей силы позволяют преобразовывать тепловую энергию в электрическую с большим кпд (~7%). Добавка Вi к нержавеющей сталям улучшает их обрабатываемость резанием. Соединения Вi применяются в стекловарении (увеличивают коэффициент преломления) и керамике (дают легкоплавкие эмали). Растворимые соли Вi ядовиты, по характеру воздействия аналогичны ртути.

Наибольшее количество висмута потребляется фармацевтической промышленностью. Висмут и его препараты применяют в медицинской практике как обеззараживающие и подсушивающие средства. Нитрат висмута основной применяют внутрь при воспалительных заболеваниях кишечника (колиты, энтериты), язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки; выпускается в порошках и таблетках; входит в состав таблеток викалин и викаир. Наружно применяют препараты висмута в виде присыпок и мазей (ксероформ, дерматол) для лечения ожогов, дерматитов и поверхностных пиодермий. Для внутримышечных инъекций употребляют взвеси некоторых соединений В. в растительном масле (бисмоверол, бийохинол) при лечении сифилиса.



Рис.5.6. Аллотропные модификации серого мышьяка и серой сурьмы .

Мышьяк и сурьма также встречаются во многих аллотропных модификациях. Наиболее устойчивыми являются металлические модификации серого мышьяка и серой сурьмы, которые кристаллизуются в слоистые структуры и проводят электрический ток.

5.2. Особое положение азота в подгруппе. Азот не имеет в валентной оболочке d-орбиталей, так что в химических соединениях он может образовывать максимум 4 связи (из которых одну - по донорно-акцепторному механизму). Азот является основной составной частью воздуха (78 % по объему). Он входит в состав белков, т. е. может быть найден в живых организмах.



Рис.5.7. Строение молекулы азота

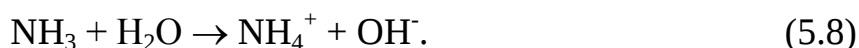
Азот — элемент 5-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы пятой группы) второго периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 7. Относится к пниктогенам. Обозначается символом N (лат. Nitrogenium). Простое вещество азот — двухатомный газ без цвета, вкуса и запаха. Один из самых распространённых элементов на Земле. Химически весьма инертен, однако реагирует с комплексными соединениями переходных металлов. Основной компонент воздуха (78,09 % объёма), разделением которого получают промышленный азот (более $\frac{3}{4}$ идёт на синтез аммиака). Применяется как инертная среда для множества технологических процессов; жидкий азот — хладагент. Азот — один из основных биогенных элементов, входящих в состав белков и нуклеиновых кислот.

Азот - газ, состоящий из двухатомных молекул. Энергия связи атомов азота в молекуле (946 кДж/моль) чрезвычайно высока, она в 2 с лишним раза превосходит таковую у молекулы водорода (436 кДж/моль). По этой причине молекулы азота химически очень стабильны, и часто азот используют для

создания инертной атмосферы при химических реакциях. Получают азот фракционной дистилляцией сжиженного воздуха. Основное применение азот находит в производстве аммиака.

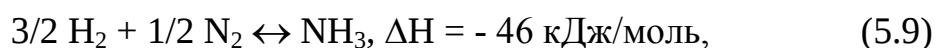
5.3. Соединения азота: аммиак, гидрацин, оксиды и кислоты.

Рассмотрим наиболее важные соединения азота. К ним прежде всего относится аммиак NH_3 - бесцветный, характерно пахнущий газ (температуры плавления и кипения равны -78°C и -33°C , соответственно). Благодаря наличию свободной электронной пары NH_3 легко присоединяет к себе протон (ион водорода H^+), т. е. он ведет себя как основание:



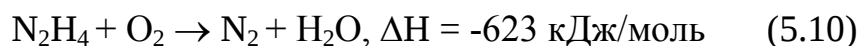
Аммиак прекрасно растворяется в воде: при 15°C в 1 л воды растворяется до 772 л NH_3 .

В промышленном масштабе аммиак получают при $400-500^\circ\text{C}$ и повышенном давлении (250 - 350 бар) синтезом из элементов:



при этом используется азот воздуха. Расходуется аммиак на производство удобрений.

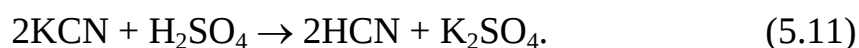
Гидрацин N_2H_4 - дымящаяся бесцветная жидкость, при нагревании взрывается с образованием NH_3 и N_2 . На основе экзотермической реакции



гидрацин используется как ракетное топливо.

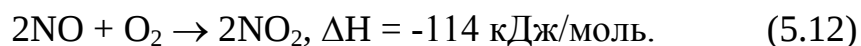
Азотоводородная кислота HN_3 - жидкость, склонная к взрывообразному распаду. Ее соли называются азидами. Азиды серебра и свинца взрываются при ударе, поэтому их используют в производстве капсюлей и детонаторов.

Цианистый водород HCN - газ, растворяющийся в воде и образующий раствор со свойствами слабой кислоты. Он может быть получен в реакции цианида (цианистого) калия с серной кислотой:



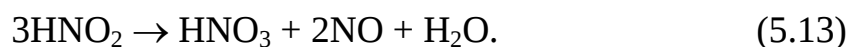
Цианистый водород используется как ядохимикат для окуливания растений и как крысиный яд. Обладает запахом горького миндаля. Цианистый водород и цианиды очень ядовиты!

Из кислородных соединений азота, оксидов, упомянем лишь некоторые. N_2O - закись азота или веселящий газ (при его вдыхании появляется чувство веселья), в смеси с кислородом применяется для наркоза как обезболивающее средство, не подавляющее дыхание. Диоксид азота NO_2 - коричневый ядовитый газ, его вдыхание вызывает раздражение дыхательных путей и может привести к серьезному отравлению. Может быть получен окислением монооксида азота:



Диоксид азота - сильный окислитель, многие вещества горят в атмосфере NO_2 , отнимая у него кислород.

Из кислородсодержащих кислот азота назовем азотистую (HNO_2) и азотную (HNO_3). Первая нестабильна, она легко диспропорционирует:

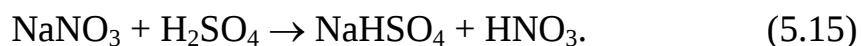


Соли азотистой кислоты называются нитритами. Нитриты натрия и калия - светло-желтые кристаллы, окрашивающие раствор в желтый цвет. Их применяют в производстве красителей.

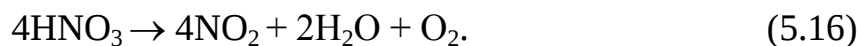
Азотная кислота - очень важный для промышленности продукт. Она образуется при пропускании NO_2 через воду в присутствии кислорода:



В лабораторных условиях азотную кислоту получают нагреванием смеси нитрата натрия (чилийской селитры) с серной кислотой в стеклянном аппарате:



При освещении светом азотная кислота разлагается, раствор приобретает коричневую окраску:



Чтобы этого не происходило, азотную кислоту хранят в бутылках из коричневого стекла.

5.4. Отношение концентрированной и разбавленной азотной кислоты к металлам, пассивация металлов. Азотная кислота относится к сильным кислотам, являясь сильным окислителем. Концентрированная азотная кислота растворяет медь, ртуть, серебро, но не золото с платиной. Некоторые неблагородные металлы также не растворяются азотной кислотой, но совсем по другой причине. Дело в том, что на их поверхности образуется довольно толстый слой оксидов, предохраняющий металлы от действия на них кислоты. Это явление называется пассивацией металлов. Смесь из 1 объема концентрированной азотной кислоты и 3 объемов соляной кислоты носит название царской водки, эта смесь - сильный окислитель, растворяющий даже золото и платину.

Соли азотной кислоты носят название нитратов. Чилийская селитра NaNO_3 и нитрат аммония NH_4NO_3 служат важными удобрениями, а селитра KNO_3 наряду с серой и древесным углем входит в состав старейшего ружейного черного пороха.

5.5. Соединения фосфора с водородом и галогенами.

Фосфор образует устойчивые соединения, в которых он демонстрирует степени окисления, равные -3, -2, 0, +1, +3, +5. Он взаимодействует со многими простыми веществами.

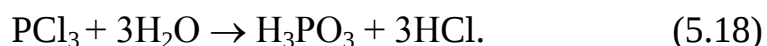


Рис.5.8. Первооткрыватель Хенниг Бранд

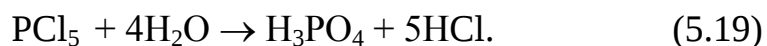
С водородом фосфор образует газообразный фосфористый водород или фосфин PH_3 - бесцветный газ с запахом чеснока, который очень ядовит. Сгорая, он дает фосфорный ангидрид и воду:



Фосфор бурно реагирует со всеми галогенами. Трихлористый фосфор PCl_3 - жидкость с температурой кипения 75°C , получается пропусканием хлора над расплавленным фосфором. В реакции с водой трихлористый фосфор образует фосфористую и соляную кислоты:



Если через PCl_3 пропустить хлор, образуется пятихлористый фосфор PCl_5 , продуктами реакции которого с водой являются ортофосфорная и соляная кислоты:



5.6. Оксиды и кислоты фосфора. Соли ортофосфорной кислоты.

К числу наиболее важных соединений фосфора относятся соединения фосфора с кислородом - оксиды и кислоты. Из оксидов фосфора назовем трехокись фосфора P_4O_6 и фосфорный ангидрид P_4O_{10} . Первый из них (или тетрафосфоргексоксид) возникает при окислении фосфора при недостатке кислорода:



представляет собой воскообразную ядовитую массу. Второй оксид возникает при горении фосфора в условиях свободного доступа кислорода. Бурно реагируя с водой, фосфорный ангидрид образует ортофосфорную кислоту H_3PO_4 , поэтому его часто используют в лабораторной практике для осушки газов. В этом смысле он является самым эффективным осушителем. Сухая ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления, равной 42°C , которые легко растворяются в воде. В продажу обычно поступает раствор кислоты с концентрацией 85 - 90 %.

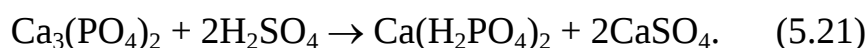
Соли ортофосфорной кислоты - фосфаты. Как следует из формулы кислоты, она является трехосновной. Это означает, что она может образовывать три типа солей:

- NaH_2PO_4 - первичный фосфат, или однозамещенный (т. е. замещен атомом металла только один атом водорода) фосфат, или дигидрофосфат (в составе соли 2 атома водорода, отсюда приставка дигидро- в названии соединения) натрия; этот фосфат предотвращает образование накипи в паровых котлах;

- Na_2HPO_4 - вторичный фосфат, или двухзамещенный фосфат, или гидрофосфат натрия;

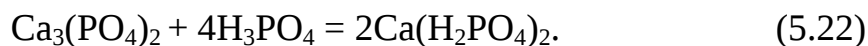
- Na_3PO_4 - третичный фосфат, или трехзамещенный фосфат, или ортофосфат натрия, или тринатрийфосфат; применяется в качестве моющего средства для чистки деревянных поверхностей.

5.7. Минеральные удобрения на основе фосфора. Фосфаты служат очень ценными удобрениями. Однако встречающиеся в природе фосфаты (в основном фосфоритная руда - смесь трикальций фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и гидроксиапатита) нерастворимы в воде. Это означает, что дождевая вода не растворяет их, из-за чего названная руда не может быть использована как удобрение. Для того чтобы удобрение могло стать растворимым в воде, трикальцийфосфат смешивают с серной кислотой, в результате чего образуется растворимый в воде однозамещенный фосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и нерастворимый в воде сульфат кальция CaSO_4 :



Полученная смесь называется суперфосфатом. О важности суперфосфата для сельского хозяйства говорит хотя бы тот факт, что на его производство тратится до 60% производимого в мире объема серной кислоты.

Если фосфоритную руду обработать фосфорной кислотой, то получается продукт, который более богат фосфором, чем суперфосфат:



Этот продукт не содержит нерастворимых в воде компонентов и называется двойным суперфосфатом.

Иногда в качестве удобрений используют фосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (моноаммонийфосфат, или аммофос) и диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Наконец, к распространенным удобрениям относится нитрофоска, которая содержит сразу азот, фосфор и калий. Получают нитрофоску сплавлением гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, нитрата аммония NH_4NO_3 и хлорида (или сульфата) калия.

Отметим, что фосфорная кислота - в виде кислотного остатка - входит в состав нуклеиновых кислот, которые играют важную роль в процессах воспроизводства живых организмов. Трикальцийфосфат является составной частью костей. Кроме ортофосфорной кислоты, важную роль в химической практике играет метафосфорная кислота HPO_3 . Она образуется при нагревании ортофосфорной кислоты или при добавлении воды к фосфорному ангидриду:



Соли метафосфорной кислоты - метафосфаты - используются для умягчения воды, для производства лазерных стекол.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ V

Элементы главной подгруппы V группы Периодической системы элементов.

1. Указать электронную структуру элементов группы азота, назвать их степени окисления в химических соединениях.
2. Какова степень окисления азота в следующих соединениях: NH_3 , H_2O , NO_2 , HNO_3 , NH_4OH ?
3. Чему равна масса 12 л азота при нормальных условиях?
4. Сколько литров водорода и водяного пара образовалось при взрыве 80 г гидрацина N_2H_4 ?
5. Сколько литров кислорода было истрачено при _ взрыве 240 г гидрацина N_2H_4 и какое количество теплоты при этом выделилось?

6. В реакции с водой было потрачено 417 г треххлористого фосфора. Каковы массы образовавшихся фосфористой и соляной кислот?
7. Сколько граммов фосфорного ангидрида образуется при сгорании 10 г фосфина PH_3 ? Каков объем получаемого водяного пара?
8. При взаимодействии 4.8 г магния с азотом получается 9.0 г нитрида магния. Какова его химическая формула?
9. Сколько литров водорода и азота, взятых при нормальных условиях, потребуется, чтобы получить 10 м^3 аммиака, если его выход равен 60 %?
10. На нейтрализацию раствора, содержащего 21.0 г азотной кислоты, потрачено 12.34 г гидроксида двухвалентного металла. Определить его химическую формулу.
11. При растворении 4 г сплава цинка и алюминия в азотной кислоте получилось 25.08 г смеси нитратов цинка и алюминия. Сколько цинка и алюминия содержалось в сплаве, если считать, что произошло полное растворение сплава?
12. К раствору, содержащему 49 г фосфорной кислоты, добавили 60 г гидроксида кальция. Какова масса образовавшегося фосфата кальция?
13. Фосфор с хлором образует 2 соединения. Одно из них содержит 22.54 % фосфора, а другое 14.87 %. Найти химические формулы этих соединений.
14. Сколько килограммов фосфора потребуется для получения 120 кг фосфорной кислоты при практическом выходе продукта, равном 85 %?
15. Какова массовая доля оксида фосфора P_2O_5 в соли $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$?
16. Одна из кислот, образуемых мышьяком, содержит 1.5 % водорода, 56.4 % мышьяка и 42.1 % кислорода. Какова формула кислоты?
17. При сжигании 25 г мышьяка израсходовано 5.6 л кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определить химическую формулу полученного оксида.
18. Привести примеры реакций, в которых азот выступает в качестве окислителя и восстановителя.
19. Определить массовые доли азота в калийной (KNO_3) и аммиачной (NH_4NO_3) селитрах.

20. Сколько граммов азота содержится в 500 г удобрений: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ и NH_4Cl ?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Определите объем газа, выделившегося при взаимодействии концентрированной азотной кислоты на 8 г. меди при н.у.

($A_{\text{Cu}}=64$, $A_{\text{N}}=14$)

A. 4,6 B. 5,6 C. 2,24 D. 4,48 E. 6,72

2. Сколько литров кислорода выделится при разложении 51 г. нитрата серебра?

A. 6,72 B. 3,36 C. 10,08 D. 2,016 E. 3,336

3. Сколько молей азота можно получить при разложении 0,5 молей нитрита аммония?

A. 1,2. B. 2,4. C. 1,0 D. 0,5 E. 3,6

4. Определите нормальную концентрацию 25% раствора нитрита натрия, плотность раствора равна 1,185 г/мл.

A. 4,29N B. 2,3N C. 4,35N D. 3,25N E. 2,35N

5. Сколько литров оксида азота (IV) выделится при разложении 51 г. нитрата серебра?

A. 6,72 B. 3,36 C. 10,08 D. 2,016 E. 3,336

6. Вычислить степень диссоциации гидроксида аммония, если в растворе NH_4OH концентрации 0,1M продиссоциировало 0,00134 молей.

A. 1,34 B. 1,265 C. 1,555 D. 1,25 E. 1,55

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

A. 22,68 B. 22,38 C. 22,98 D. 20,38 E. 20,08

8. Какой объем (н.у.) займет аммиак, полученный из смеси хлорида аммония массой 50 г и гашеной извести массой 70 г?

A. 20,94 B. 29,94 C. 20,35 D. 20,29 E. 20,28

9. При синтезе аммиака при некоторых условиях в равновесии находятся 0,1 моль/л. N_2 ; 0,2 моль/л. H_2 и 0,8 моль/л. NH_3 . Вычислите константу равновесия.

A. 1000 B. 800 C. 300 D. 600 E. 500

10. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5,1 \cdot 10^{-4}$. Вычислите степень диссоциации HNO_2 в растворах с молярной концентрацией 0,1 М, 0,01 М и 10^{-3} М; вычислите также pH этих растворов. По результатам расчетов сделайте вывод.

A. O_2 , HNO_3 , $NaNO_2$ B. O_2 , H_2O , HNO_3

C. O_2 , H_2 , $NaNO_2$ D. O_2 , H_2 , HNO_2 E. O_2 , HNO_3 , $NaOH$

11. Определите эквивалент кислоты, если для нейтрализации 1,23 г. фосфористой кислоты затрачено 0,03 моль гидроксида калия.

A. 41 B. 20,5 C. 32,8 D. 27,33 E. 49

12. Какое количество фосфора необходимо для получения 29,4 г. ортофосфорной кислоты

$$P + HNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + NO$$

A. 9,3 B. 19,3 C. 1,8 D. 3,3 E. 3,6

13. Какая масса оксида фосфора (V) образуется при полном сгорании фосфина PH_3 , полученного из фосфида кальция Ca_3P_2 массой 18,2 г.

A 13,2 г; B 13,4 г; C 13,6 г; D 13,8 г; E 14,2 г.

14. Укажите промышленный способ получения аммофоса.

A. $HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3$

B. $Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow CaHPO_4 \cdot H_2O$

C. $H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$

Д. $Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$

E. $P + HNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + NO$

ГЛАВА VI. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ (ХАЛЬКОГЕНЫ).

6.1. Групповые свойства кислорода, серы, селена и теллура. К халькогенам относятся кислород, сера, селен, теллур, имеющие электронную конфигурацию s^2p^4 . По своим групповым свойствам (табл. 6.1) они различаются сильнее, чем галогены. Так, если кислород и сера - типичные неметаллы (кислород относится к самым электроотрицательным элементам, уступая по этому параметру только фтору), то селен и теллур в некоторых своих аллотропных модификациях проявляют полупроводниковые свойства, поэтому их относят к полуметаллам. По своим химическим свойствам они ведут себя, однако, как неметаллы.

Халькогены расположены в VI группе ПСЭ. Захватив по два электрона, они превращаются в ионы с электронной конфигурацией благородных газов. В невозбужденном состоянии они могут образовывать по две ковалентные связи. Однако в случае серы, селена и теллура в образовании ковалентных связей могут принимать участие электроны d-орбиталей, на которые они попадают при возбуждении p- и s-состояний.

Таблица 6.1.

Групповые свойства халькогенов

Элемент	O	S	Se	Te
Порядковый номер	8	16	34	52
Энергия ионизации, эВ	13.62	10.36	9.75	9.01
Электроотрицательность	3.5	2.5	2.4	2.1
Радиус атома, нм	0.066	0.104	0.117	0.137
Радиус иона X^{2-} , нм	0.136	0.182	0.193	0.211
Температура плавления, °C	-219	119	220	452
Температура кипения, °C	-183	(монокл.) 445	(серый) 685	1390
Неметаллические свойства	Уменьшаются 			

В этом случае наиболее важную роль играют соединения, в которых степени окисления халькогенов равны “+4” и “+6”. В этом смысле кислород занимает в группе особое положение, т. к. его атомы не имеют d-орбиталей в их валентной оболочке. Поэтому кислород демонстрирует в своих соединениях стандартную степень окисления халькогенов “-2”.

Кислород

Свойства ${}^8\text{O}$.

		кларк, ат. %	
Атомная масса	15,99	(распространненность в природе)	в 58
Электронная конфигурация*	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	Агрегатное состояние (н. у.).	газ
$r_{\text{Э}}, \text{нм}$	0,06	Цвет	бесцветный
$r_{\text{Э}^{4+}}, \text{нм}$	—	$t_{\text{пл}}, ^\circ \text{C}$	- 218,8
Энергия ионизации	13,614	$t_{\text{кип}}, ^\circ \text{C}$	- 183,0
$\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+, \text{эВ}$			
Относительная электро-отрицательность	3,5	Плотность $d, \text{г/см}^3$	1,27 тв.
		Стандартный электродный потенциал	
Возможные степени окисления	-2,+1,-1,1,+2	потенциал	—
		$E_{\text{Э}^{4+}/\text{Э}}, \text{В}$	

Приведена конфигурация внешних электронных уровней атома элемента. Конфигурация остальных электронных уровней совпадает с таковой для благородного газа, завершающего предыдущий период и указанного в скобках.

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

Как известно, аллотропия — способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся лишь числом атомов в молекуле либо строением.

Кислород относят к первой категории аллотропных элементов.

Физические свойства.

Кислород в нормальных условиях — газ без цвета и запаха.

Вместе с азотом и незначительным количеством других газов свободный кислород образует атмосферу Земли — воздух (23,15% по массе, или 20,95% по объему). Кислород, как мы видели, - самый распространенный элемент на Земле: 89% массы воды, 23% массы воздуха и почти 50% массы минералов (в основном силикатов) приходятся на кислород. Простое вещество кислород состоит из двухатомных молекул O_2 . Это бесцветный газ, слабо растворяющийся в воде. В природе он существует в виде трех изотопов: O^{16} , O^{17} и O^{18} . При $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ газообразный кислород превращается в бледно-голубую жидкость.

Получение.

В промышленности кислород получают:

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

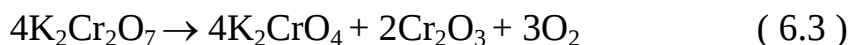


Рис.6.1. Процесс электролиза

В лабораторных условиях кислород может быть получен при термическом разложении хлората калия:

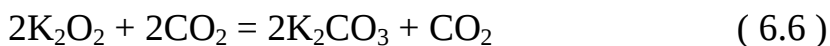


В лабораторных условиях кислород получают разложением ряда солей, оксидов и пероксидов:



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

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



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



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



с серой — при температуре около 250 °С:



с углеродом (в виде графита) — при 700—800 °С:



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



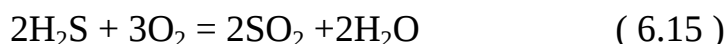
Кислород реагирует и со многими сложными соединениями, например с оксидами азота (II) он реагирует уже при комнатной температуре:



Сероводород, реагируя с кислородом при нагревании, дает серу:

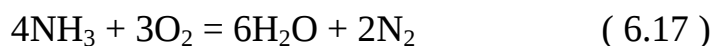
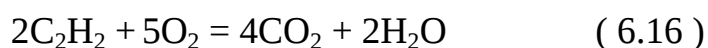


или оксид серы (IV):



в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом.

В приведенных реакциях кислород является окислителем. В большинстве реакций окисления с участием кислорода выделяется тепло и свет — такие процессы называются горением. Кислород не взаимодействует непосредственно с галогенами, золотом и платиной, их оксиды получают косвенным путем. Сложные вещества при определенных условиях также взаимодействуют с кислородом. При этом образуются оксиды, а в некоторых случаях — оксиды и простые вещества:



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

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

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

Для ускорения процессов окисления вместо обыкновенного воздуха применяют кислород или воздух, обогащенный кислородом. Кислород используется для интенсификации окислительных процессов в химической промышленности (производство азотной и серной кислот, искусственного жидкого топлива, смазочных масел и других веществ).

Кислород — эффективное средство интенсификации металлургических процессов. При продувании в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, значительно повышается температура пламени, в результате чего ускоряется процесс плавки и увеличивается производительность печи. Еще больший эффект получается при полной или частичной замене воздуха кислородом в сталеплавильном производстве — мартеновском и бессемеровском процессах: происходит не только интенсификация этих процессов, но и улучшение качества получаемых сталей. Успешно применяется обогащенный кислородом воздух (до 60% O_2) в цветной металлургии (окисление сульфидных руд цинка, меди и других металлов).

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

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

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

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

Под действием электрических разрядов или при облучении УФ светом из кислорода возникает его аллотропная модификация озон O_3 . Он встречается в верхних слоях атмосферы и, поглощая идущий из космоса УФ свет, создает защитную оболочку Земли. Озон является сильным окислителем (поэтому он применяется для дезинфекции питьевой воды). Он обладает характерным запахом и очень ядовит! Чистый озон – взрывоопасен!

В лабораториях озон получают пропусканием разряда через кислород (реакция эндотермическая): $3O_2 \leftrightarrow 2O_3$ $Q = -284 \text{ кДж}$ (6.18)

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



Озон разрушает органические вещества, окисляет многие металлы, в том числе золото и платину, а также производит белящее и дезинфицирующее действие.



Рис. 6.2. Применение кислорода

Сера

Свойства 16S.

		кларк, ат. %	
Атомная масса	32,06	(распространенность в природе)	0,03
Электронная конфигурация*	$[Ne]3s^23p^4$	Агрегатное состояние (н. у.).	твердое вещество
$r_{Э, НМ}$	0,127	Цвет	желтый
$r_{Э^{4+}, НМ}$	(0,029)	$t_{пл}, ^\circ C$	119,30
Энергия ионизации	10,357	$t_{кип}, ^\circ C$	444,6
$Э \rightarrow Э^+, эВ$			
Относительная электроотрицательность	2,5	Плотность $d, г/см^3$	2,07
		Стандартный	
Возможные степени окисления	-2, +1, +2, +3, +4, +6	электродный потенциал $E_{Э^{4+}/Э}, В$	- 0,44

Приведена конфигурация внешних электронных уровней атома элемента. Конфигурация остальных электронных уровней совпадает с таковой для благородного газа, завершающего предыдущий период и указанного в скобках.

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

Сера часто встречается в виде соединений с другими элементами. Важнейшими ее природными соединениями являются сульфиды металлов: FeS_2 — железный колчедан, или пирит; ZnS — цинковая обманка; PbS — свинцовый блеск; HgS — киноварь и др., а также соли серной кислоты

(кристаллогидраты): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая соль и др.



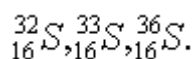
Рис.6.3 Свинцовый блеск и глауберова соль

Сера содержится в организмах животных и растений, так как входит в состав белковых молекул. Органические соединения серы содержатся в нефти.

Физические свойства. Сера — твердое хрупкое вещество желтого цвета. В воде практически нерастворима, но хорошо растворяется в сероуглероде, анилине и некоторых других растворителях. Плохо проводит теплоту и электричество. Сера образует несколько аллотропных модификаций — сера ромбическая, моноклинная, пластическая. Наиболее устойчивой модификацией является ромбическая сера, в нее самопроизвольно через некоторое время превращаются все остальные модификации.

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

Природная сера состоит из смеси четырех устойчивых изотопов:



Химические свойства. Сера может отдавать свои электроны при взаимодействии с более сильными окислителями:



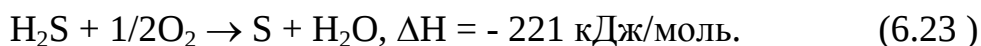
В этих реакциях сера является восстановителем. Нужно подчеркнуть, что оксид серы (VI) может образовываться только в присутствии Pt или V_2O_5 и высоком давлении.

При взаимодействии с металлами сера проявляет окислительные свойства:



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

Однако в основном серу получают из газов, которые содержат сероводород. В этом случае сероводород окисляют в присутствии катализаторов:



До 85-90 % серы расходуется для получения серной кислоты.

Применение.

Сера широко применяется в промышленности и сельском хозяйстве. Около половины ее добычи расходуется для получения серной кислоты. Используют серу для вулканизации каучука: каучук приобретает повышенную прочность и упругость. В виде серного цвета (тонкого порошка) сера применяется для борьбы с болезнями винограда и хлопчатника. Она употребляется для получения пороха, спичек, светящихся составов. В медицине готовят, серные мази для лечения кожных заболеваний.

Селен и теллур встречаются в небольших количествах в рудах, содержащих серу, откуда их извлекают окислением таких руд.

Сера, селен и теллур обладают несколькими аллотропными модификациями, различающимися по своим физическим свойствам и состоящими из молекул, чаще всего включающих 8 атомов. Усиление металлических свойств с ростом порядкового номера элементов выражено у халькогенов очень сильно. Так, если сера и красная модификация селена электрического тока не проводят, то серая модификация селена уже

характеризуется незначительной проводимостью, а проводимость теллура может достигать 10% от проводимости металлов. Все соединения селена и теллура ядовиты!

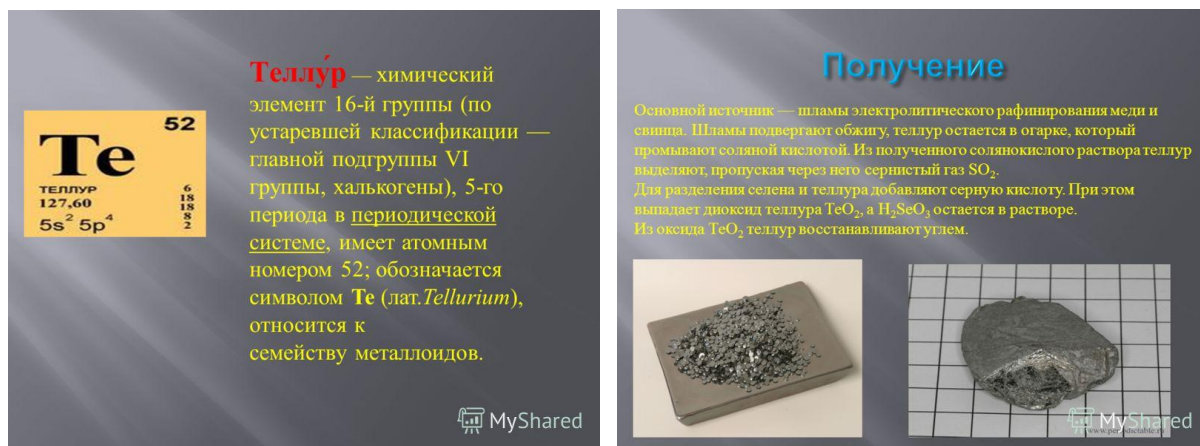


Рис. 6.4 Свойства теллура

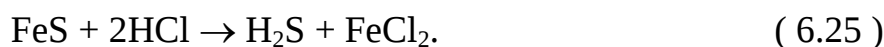
6.2. Основные соединения кислорода и серы.

Халькогены образуют соединения с водородом и кислородом, а также кислоты. К числу основных соединений кислорода с водородом относятся вода H_2O и пероксид водорода H_2O_2 . Вода является очень устойчивым соединением: при 2000°C только около 2 % молекул H_2O термически разлагаются на водород и кислород. Пероксид водорода - бесцветная нестабильная жидкость, которая в присутствии следов металлов быстро распадается на воду и кислород в реакции диспропорционирования:



Высококонцентрированный пероксид водорода может разлагаться взрывообразно. H_2O_2 - сильный окислитель, но по отношению к более сильным окислителям он действует как восстановитель.

Другим представителем соединений халькогенов с водородом служит сероводород H_2S – от бесцветный, очень ядовитый, дурно пахнущий газ. Он образуется в реакции сульфидов с кислотами:



Сероводород легко окисляется, поэтому он применяется как восстановитель. Он горит синим пламенем, превращаясь в диоксид серы и воду:



однако при недостатке кислорода при сгорании сероводорода образуются сера и вода:

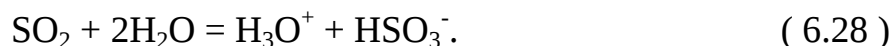


Селеноводород H_2Se и теллуридоводород H_2Te менее стабильны, чем H_2S , но столь же ядовиты! Оба являются очень сильными восстановителями: H_2Te даже восстанавливает H_2O до H_2 .

6.3. Кислородные соединения серы: оксиды, кислоты. Роль серы в экологии.

Из кислородных соединений халькогенов рассмотрим только диоксид и триоксид серы. Диоксид серы SO_2 образуется при сгорании серы или серосодержащих горючих веществ, а также при разогреве сульфидов. SO_2 - бесцветный, дурно пахнущий ядовитый газ. Загрязнение этим газом воздуха к началу 90-х годов прошлого века достигло тревожных размеров на территории бывшей Германской Демократической Республики, в Северной Чехии, в Северо-Восточных промышленных районах Англии, в Федеративной Республике Германии (ФРГ). По оценкам специалистов, в 1981 г. в одной только ФРГ в воздух было выброшено более $3.6 \cdot 10^6$ тонн диоксида серы. Диоксид серы является составной частью так называемого лондонского смога. В воздухе он окисляется до серной кислоты, что является причиной “кислотных дождей”. Эти дожди в свою очередь могут служить и служат причиной гибели рыб. Так, загрязнение озер Швеции серной кислотой привело к почти полному исчезновению в них рыбы.

Молекула SO_2 полярна, она образуется за счет “распаривания” 3р-электронов. SO_2 растворяется в воде, получающийся раствор имеет кислую реакцию:



HSO_3^- является кислотным остатком сернистой кислоты H_2SO_3 . Хотя ее и не удается выделить в чистом виде, существуют ее соли: гидросульфиты с анионом HSO_3^- и сульфиты, содержащие анион SO_3^{2-} . Сульфиты являются

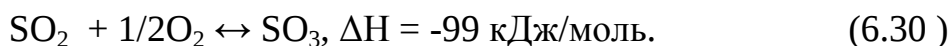
восстановителями, используются для отбеливания шерсти, бумаги и в качестве дезинфицирующего средства.

Триоксид серы SO_3 очень реакционноспособное вещество, являющееся сильным окислителем, ангидридом серной кислоты:



Триоксид серы служит промежуточным продуктом при промышленном производстве серной кислоты.

Серная кислота H_2SO_4 - один из самых важных по объему производства химических продуктов: мировое производство H_2SO_4 за год достигает 160 миллионов тонн. Сначала диоксид серы окисляется до триоксида:



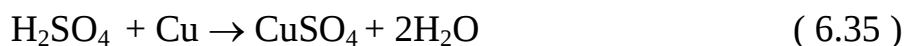
При комнатной температуре эта реакция почти не протекает, а при повышении температуры химическое равновесие смещается в сторону SO_2 , поскольку реакция экзотермична. Потому, чтобы реакция могла протекать в сторону образования SO_3 и с достаточной скоростью, используются катализаторы, например, V_2O_5 , нанесенный на подложку из SiO_2 . При температурах порядка 400 – 420 °С протекают реакции:



Далее SO_3 растворяется в H_2SO_4 с образованием двусерной кислоты, которая затем при соединении с водой образует серную кислоту:



Серная кислота - тяжелая маслянистая жидкость, легко впитывающая воду, что обуславливает использование ее в качестве осушителя. При ее смешивании с водой выделяется большое количество теплоты. Концентрированная H_2SO_4 обугливает многие твердые органические вещества. Горячая кислота растворяет медь, серебро, ртуть:



но на золото и платину она действия не оказывает. Большая часть производимой серной кислоты используется для производства удобрений, в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, при травлении черных металлов (снятии с них окалина). Соли серной кислоты называются сульфатами. Большинство солей серной кислоты довольно хорошо растворяется в воде. К практически нерастворимым относятся сульфаты бария BaSO_4 , стронция SrSO_4 и свинца PbSO_4 . Мало растворим сульфат кальция CaSO_4 . К важнейшим солям серной кислоты относятся следующие: сульфат натрия Na_2SO_4 , сульфат калия K_2SO_4 , сульфат магния MgSO_4 , сульфат меди CuSO_4 , сульфат железа FeSO_4 .

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ VI

Халькогены.

1. В чем сходство и в чем различие в структуре внешнего электронного слоя у кислорода и других халькогенов?
2. Определить массу кислорода в воздушном шарике объемом 5 л, который надут воздухом.
3. Какой объем будет иметь вода после конденсации пара, полученного при сгорании смеси из 3 л водорода и 2 л кислорода?
4. Сколько литров кислорода потребуется для получения: 22.4 л озона?
5. При сжигании 34.076 г сероводорода истрачено 22.4 л кислорода. Сколько граммов серы образовалось?
6. Привести электронную структуру атома серы и указать, какие степени окисления сера может иметь в своих соединениях.
7. Каковы степени окисления серы в следующих соединениях: SO_2 , SO_3 , H_2S , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
8. Какова масса при нормальных условиях 10 л: а) SO_2 ; б) SO_3 ; в) H_2S ; г) O_2 ?
9. Какой объем при нормальных условиях занимают 100 г: а) SO_2 ; б) SO_3 ; в) H_2S ; г) O_2 ?
10. Как изменяются окислительные свойства халькогенов в ряду $\text{O} - \text{S} - \text{Se} - \text{Te}$? Как это доказать?

11. Привести примеры реакций, в которых сера играет роль окислителя и восстановителя.
12. При термическом разложении 190 г нитрата натрия получен некоторый объем кислорода. Сколько граммов бертолетовой соли (KClO_3) потребуется для получения такого же объема кислорода?
13. Массовая доля халькогена в его водородном соединении составляет 94.12%. Какой это элемент?
14. Можно ли собрать сероводород над поверхностью воды?
15. Привести пример реакций, в которых сера играет роль окислителя.
16. Привести примеры реакций, в которых сера играет роль восстановителя.
17. Определить массовую долю серы в серной и сернистой кислотах.
18. Какой объем при нормальных условиях будут занимать 34 г сероводорода? 240 г SO_3 ?
19. Сколько граммов пирита было истрачено и сколько граммов сульфида железа получилось, если при термическом разложении пирита FeS_2 образовалось 64 г серы?
20. При прокаливании сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ образовалось 6.72 л триоксида серы. Сколько исходного продукта было взято?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Определите коэффициент растворимости сульфата калия, если при 40°C в 250 г. воды растворено 282,5 г. соли.
A. 149 B. 282,5 C. 113 D. 168 E. 565
2. Вычислить массовую долю сульфата меди в растворе, полученном при растворении 50 г. медного купороса ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 750 мл. воды.
A. 4 B. 8 C. 12 D. 16 E. 2
3. Определите давление в сосуде вместимостью $0,0245 \text{ м}^3$, масса оксида серы (IV) при 298°K составляет 0,016 кг.
A. 50,54 кПа. B. 40,54 кПа C. 60,54 кПа.

D. 50,3 кПа.

E. 50,8 кПа.

4. Какой газ в н.у. занимает объем равный 11,2 л.?

A. 32 г. CH_4

B. 20 г SO_3

C. 30 г C_6H_6

D. 17 г. H_2S

E. 28 г. C_2H_4

5. Какое весовое количество $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ необходимо для получения 100 г BaSO_4 ?

A. 57,11 г.

B. 67,11 г

C. 47,11 г

D. 37,11 г.

E. 77,11 г.

6. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл 20%-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho=1,14$ г/мл), чтобы получить 5%-ный раствор?

A 340 мл.

B 341 мл.

C. 342 мл.

D. 344 мл.

E 346 мл.

7. 10,8 г алюминия сплавил с 22,4 г серы. Вычислите количество сульфида алюминия, образованного в результате реакции.

A 0,5 моль

B 0,1 моль

C 0,3 моль

D. 0,4 моль

E. 0,2 моль.

8. Какой объем сероводорода (н.у.) выделится при обработке 0,88 г сульфида железа (II) избытком соляной кислоты?

A. 244 мл.

B. 444 мл.

C. 222 мл.

D. 424 мл.

E. 442 мл.

9. При термическом разложении сероводорода образовалось 12,8 г серы. Рассчитайте массу водорода, который выделится при этом.

A 0,8 г.

B 1,6 г.

C 0,4 г.

D. 0,6 г.

E. 1,8 г.

10. Сколько литров водорода необходимо для восстановления 36 г. оксида молибдена (VI)?

A. 22,4

B. 16,80

C. 11,2

D. 5,8

E. 56

11. Определите гидроксид, диссоциирующий как кислота.

A. $\text{Cr}(\text{OH})_3$

B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$

C. $\text{Ba}(\text{OH})_2$

D. LiOH

E. $\text{Fe}(\text{OH})_2$

12. Определить нормальность раствора, содержащего в 100 мл. раствора 1,3 г. сульфата хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

A. 0,2

B. 0,75

C. 1,0

D. 0,25

E. 2,0

13. Уравняйте, определите сколько молекул воды образуются в реакции

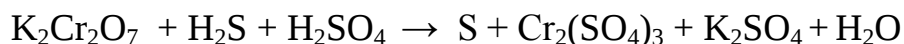


A. 2 B. 1 C. 7 D. 3 E. 4

14. Определите валентность хрома в оксиде, состоящем из 68,42 % хрома и 31,58 % кислорода.

A. 3 B. 6 C. 2 D. 0 E. 4

15. Уравняйте, определите сумму коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции

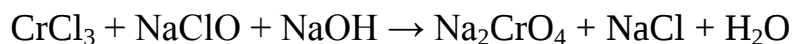


A. 21 B. 20 C. 19 D. 18 E. 22

16. Отношение массы молибдена к массе атомарного кислорода в оксиде молибдена равно 2. Определите простейшую формулу оксида.

A. MoO B. Mo₂O₃ C. MoO₂ D. MoO₃ E. MoO₅

17. Составить электронные уравнения и указать общую сумму коэффициентов в уравнении:



A. 27 B. 28 C. 29 D. 30 E. 31

18. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, в котором один из электродов Fe³⁺/ Fe²⁺, второй Cr³⁺/ Cr²⁺, при активности всех ионов, равных 0,1 моль/л.

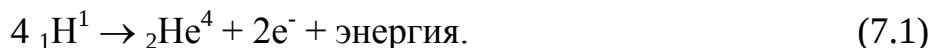
A. 1,18В B. 1,38В C. 1,48В D. 1,88В E. 1,68В

ГЛАВА VII. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ВОДОРОД.

7.1. Распространенность химических элементов в Земной коре и во Вселенной, их взаимопревращения

Сравнительный анализ результатов геохимического исследования камней и метеоритов, с одной стороны, а также спектральных исследований атмосфер звезд, Солнца и межзвездной материи, с другой стороны, приводят к выводу о том, что земная и внеземная формы материи в значительной степени идентичны и что вся материя Вселенной возникала в ходе одних и тех же процессов, некоторые представления о которых дает информация о фазах развития звезд.

Известно, что примерно $2/3$ массы Млечного пути сформированы водородом, около $1/3$ - гелием, а все остальные виды ядер приносят в общую массу лишь единицы процентов. На начальных стадиях эволюции звезд из ядер водорода при его сгорании при температуре порядка 10^7 градусов образуются ядра гелия:



В ходе этой реакции на 1 ядро гелия выделяется энергия, приблизительно равная 25 МэВ. Такая реакция протекает и на Солнце, благодаря которой Солнце и испускает энергию. При этом в 1 сек на Солнце сгорает около $7 \cdot 10^{14}$ г водорода. В зависимости от массы звезды водород сгорает за времена от 10^7 до 10^{10} лет. За это время температура звезды повышается до 10^8 градусов. При таких температурах из ядер гелия образуются ядра углерода:



а также ядра $\text{}^{16}_8\text{O}$, $\text{}^{20}_{10}\text{Ne}$, $\text{}^{24}_{12}\text{Mg}$, $\text{}^{28}_{14}\text{Si}$.

В результате сгорания гелия температура повышается, вследствие чего становятся возможными ядерные реакции с образованием элементов с массовыми числами до 60 (Fe, Co, Ni). Более тяжелые элементы образуются в результате захвата нейтронов ядрами и последующего β -распада. Звезда в

результате этих процессов сжимается (поскольку плотность тяжелых элементов выше, чем легких) и становится все менее и менее стабильной, пока не взрывается. Такой процесс называется вспышкой сверхновой. В итоге в межзвездное пространство выбрасываются все возникшие элементы. Продукты взрыва могут объединяться с “газом” материи, теряемой другими звездами в ходе термоядерных реакций, и образовывать новую звезду или планету. В рамках данной гипотезы можно считать, что Земля образовалась в результате вспышки сверхновой, так что элементы, встречающиеся на Земле, можно считать продуктами очень долгой эволюции звезд.

Земная кора простирается на глубины до 30 - 40 км. При этом 10 самых распространенных элементов обеспечивают до 99.5 % ее массы, 20 наиболее распространенных элементов - 99.9 % (табл. 10.1), а на остальные элементы приходится лишь 0.1 % массы земной коры. Именно поэтому так редки на Земле такие элементы, как Au, Pt, Se, Ag, I, Hg, W, Sn, Pb. Составной частью земной коры являются минералы – природные химические соединения, однородные по составу и свойствам.

Таблица 7.1.

Распространенность элементов в земной коре

Элемент	Мас. доля, %	Элемент	Мас. доля, %
O	45.50	P	0.112
Si	27.20	Mn	0.106
Al	8.30	F	0.054
Fe	6.20	Ba	0.039
Ca	4.66	Sr	0.038
Mg	2.76	S	0.034
Na	2.27	C	0.018
K	1.84	Zr	0.016
Ti	0.63	V	0.014
H	0.15	Cl	0.013
	99.51 %		0.444 %

Число видов минералов в земной коре достигает 3500, из них состоят горные породы и руды. На 91.5% земная кора состоит из кремниевых соединений (прежде всего силикатов алюминия, железа, кальция, натрия, магния, на которые в сумме приходится 25 % массы земной коры), фосфаты и их аналоги дают примерно 18 %, сульфиды и их аналоги –

около 13 %, оксиды и гидроксиды – около 12.5 %, 3.5% составляют железные руды (в основном оксиды железа), 1.5% - CaCO_3 , а на все остальные минералы приходится лишь 3.5% массы земной коры.

7.2. Физические и химические свойства водорода, его получение и важнейшие соединения

Выделение горючего газа при взаимодействии кислот и металлов наблюдали в XVI и XVII веках на заре становления химии как науки. Прямо указывал на выделение его и Михаил Васильевич Ломоносов, но уже определённо сознавая, что это не флогистон (рис.7.1).

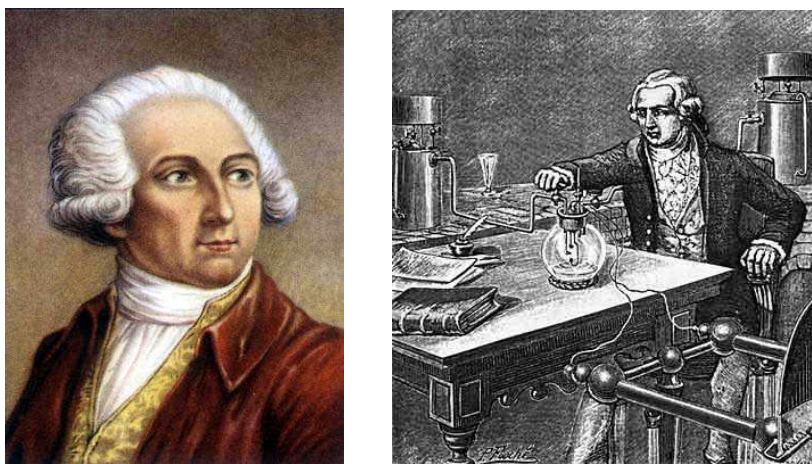


Рис. 7.1. М.В.Ломоносов

Водород был открыт в первой половине XVI века немецким врачом и естествоиспытателем Парацельсом (рис.7.2).



Рис.7.2. Немецкий ученый Парацельс и английский учёный Генри Кавендиш

Английский физик и химик Генри Кавендиш в 1766 году исследовал этот газ и назвал его «горючим воздухом». При сжигании «горючий воздух» давал воду, но приверженность Кавендиша теории флогистона помешала ему сделать правильные выводы. Французский химик Антуан Лоран Лавуазье совместно с инженером Ж. Менье, используя специальные газометры, в 1783 г. осуществил синтез воды, а затем и её анализ, разложив водяной пар раскалённым железом.

Таким образом, он установил, что «горючий воздух» входит в состав воды и может быть из неё получен.

В 1779 г. Антуан Лавуазье получил водород при разложении воды, пропуская ее пары через раскаленную докрасна железную трубку.

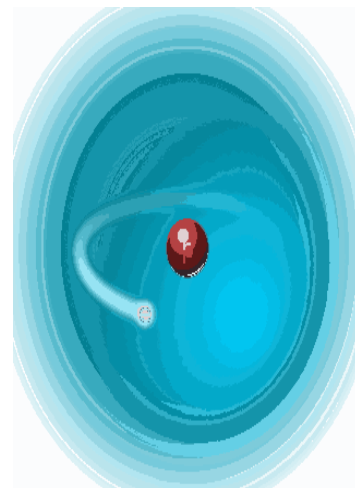
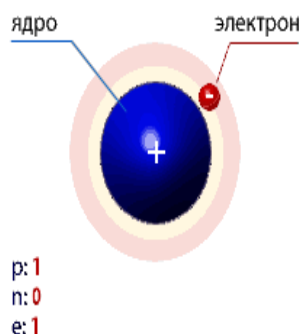
На электронной орбите атома водорода могут находиться 2 электрона, поэтому водород способен также принимать электрон, образуя отрицательный ион H^- , гидрид-ион, и это роднит водород с галогенами, для которых характерно принятие электрона с образованием отрицательного галогенид-иона типа Cl^- . Дуализм водорода находит отражение в том, что в периодической таблице элементов его располагают в IA подгруппе (щелочные металлы), а иногда – в VIIA подгруппе (галогены).

Обычный водородный атом (протий) состоит из двух фундаментальных частиц (протона и электрона) и имеет атомную массу. Водород сходен со щелочными металлами в том, что все эти элементы способны отдавать электрон атому-акцептору для образования химической связи.

Химический элемент

- Порядковый номер 1
- Группа – I
- Период – 1
- Электронная формула $1s^1$
- Степени окисления:

-1, 0, +1



На электронной орбите атома водорода могут находиться 2 электрона, поэтому водород способен также принимать электрон, образуя отрицательный ион H^- , гидрид-ион, и это роднит водород с галогенами, для которых характерно принятие электрона с образованием отрицательного галогенид-иона типа Cl^- . Дуализм водорода находит отражение в том, что в периодической таблице элементов его располагают в IA подгруппе (щелочные металлы), а иногда – в VIIA подгруппе (галогены).

Физические свойства

В нормальных условиях водород – бесцветный газ, без запаха и вкуса, очень легкий.



Рис. 7.3.Смеси водорода

Водород при смеси с воздухом образует взрывоопасную смесь — так называемый гремучий газ. Наибольшую взрывоопасность этот газ имеет при

объёмном отношении водорода и кислорода 2:1, или водорода и воздуха приблизительно 2:5, так как в воздухе кислорода содержится примерно 21 %.

Таблица 7.2.

СВОЙСТВА ВОДОРОДА (при 273,16 К, или 0° С)	
Атомный номер	1
Атомная масса ^1_1H	1,00797
Плотность, г/л при нормальном давлении	0,08987
Температура плавления, ° С	–259,14
Температура кипения, ° С	–252,5
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	28,8 (H ₂)
Растворимость	
в воде, объем/100 объемов H ₂ O (при стандартных условиях)	2,148
в бензоле, мл/г (35,2° С, 150,2 атм)	11,77
в аммиаке, мл/г (25° С)	
при 50 атм	4,47
при 1000 атм	79,25
Степени окисления	–1, +1

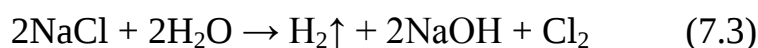
Также водород пожароопасен. Жидкий водород при попадании на кожу может вызвать сильное обморожение.

Взрывоопасные концентрации водорода с кислородом возникают от 4 % до 96 % объёмных. При смеси с воздухом от 4 % до 75 (74) % объёмных.

Получение водорода

В промышленности

1. Электролиз водных растворов солей:

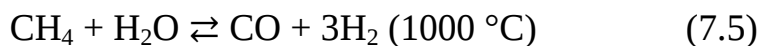


2. Пропускание паров воды над раскаленным коксом при температуре около 1000 °С:

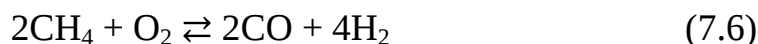


3. Из природного газа.

Конверсия с водяным паром:

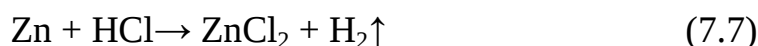


Каталитическое окисление кислородом:

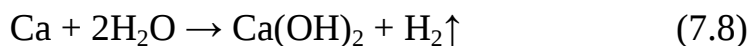


В лаборатории

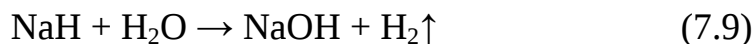
1. Действие разбавленных кислот на металлы. Для проведения такой реакции чаще всего используют цинк и разбавленную соляную кислоту:



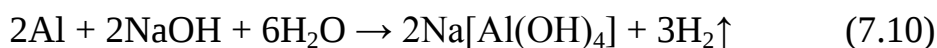
2. Взаимодействие кальция с водой:



3. Гидролиз гидридов:



4. Действие щелочей на цинк или алюминий:



Химические свойства

При обычных температурах водород реагирует только с очень активными металлами, например с кальцием, образуя гидрид кальция:



и с единственным неметаллом — фтором, образуя фтороводород:



С большинством же металлов и неметаллов водород реагирует при повышенной температуре или при другом воздействии, например при освещении:



Он может «отнимать» кислород от некоторых оксидов, например:



Записанное уравнение отражает восстановительные свойства водорода.



Взаимодействие со щелочными и щёлочноземельными металлами:

При взаимодействии с активными металлами водород образует гидриды:



Гидриды — солеобразные, твёрдые вещества, легко гидролизуются:

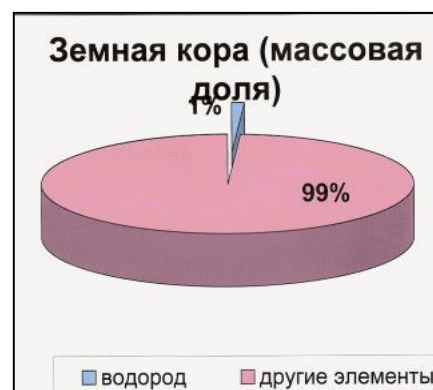
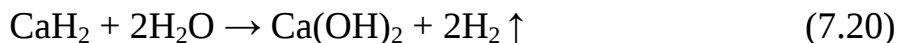
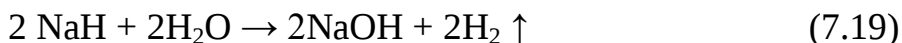


Рис. 7.4. Водород в природе, применение водорода

Водород — самый распространённый элемент во Вселенной. На его долю приходится около 92 % всех атомов (8 % составляют атомы гелия, доля всех остальных вместе взятых элементов — менее 0,1 %).

Таким образом, водород - основная составная часть звёзд и межзвёздного газа. В условиях звёздных температур (например, температура поверхности Солнца ~ 6000 °C) водород существует в виде плазмы, в межзвёздном пространстве этот элемент существует в виде отдельных молекул, атомов и ионов и может образовывать молекулярные облака, значительно различающиеся по размерам, плотности и температуре.

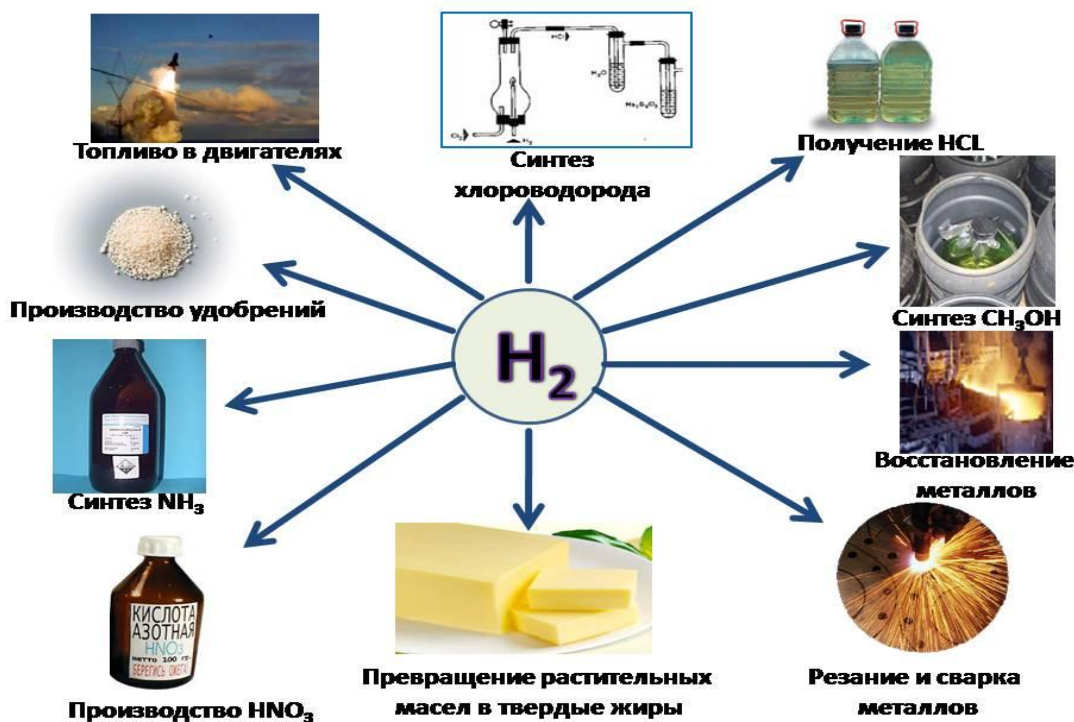


Рис. 7.5. Применение водорода

ВОПРОСЫ И ТЕСТЫ ПО ГЛАВЕ VII

Водород.

1. Сколько литров водорода, измеренного при нормальных условиях, нужно затратить на получение 5 кг меди восстановлением Cu_2O водородом?
2. Сколько граммов натрия и воды потребуется для получения 50 литров водорода (считать условия измерения нормальными)?
3. Сколько литров водорода образуется при реакции 10 граммов Zn с 15 граммами HCl (условия измерения объема водорода считать нормальными)?
4. Сколько угля нужно сжечь, чтобы при восстановлении водяного пара углем образовалось 20.16 граммов водорода?
5. Какой объем водорода получится при взаимодействии 130.76 граммов Zn с серной кислотой?
6. Указать, какие из перечисленных веществ используются для получения водорода: H_2O , H_2SO_4 , HCl , ZnCl_2 , CO_2 , NaOH , CH_4 ?
7. В чем состоит сходство водорода со щелочными металлами? Чем они отличаются друг от друга?
8. В чем сходство и в чем различие между водородом и галогенами?

9. Определить степень окисления водорода в следующих соединениях: NaOH, NaN, H₂O, H₂O₂, CaH₂, NH₃, KHCO₃.
10. В реакции $C + H_2O = CO + H_2$ потрачено 120 кг угля. Сколько водорода образовалось?
11. Сколько угля и воды требуется для получения 44.8 литров водорода?
12. При взаимодействии 6.9 г щелочного металла с водой образовалось 1.2 литра водорода. Какой это металл?
13. При термическом разложении гидроксида кальция образовалось 80.16 г порошкообразного кальция. Сколько гидроксида кальция потребовалось на это, и какой объем водорода выделился?
14. Какую роль, окислителя или восстановителя, играет водород в реакциях: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ и $2K + H_2 = 2KH$? Записать электронно-ионные уравнения реакций окисления и восстановления.
15. Пользуясь таблицей распространенности элементов в земной коре и атомными массами элементов, выстроить H, Ti, K, Na и Mg в ряд по возрастанию их относительной атомной концентрации.
16. В реакции $CuCl_2 + H_2 = Cu + 2HCl$ образовалось 127.1 г меди. Сколько граммов хлорида меди и сколько литров водорода потрачено?
17. Определить массовую долю водорода в соединениях: H₂O, H₂O₂, H₂S, HCl, HNO₃, H₃PO₄.
18. Сколько литров водорода необходимо приготовить для получения 54 г гидроксида натрия? Сколько натрия будет затрачено на это?
19. Объясните окислительные свойства водорода ?
20. Какие из перечисленных веществ могут быть использованы для получения водорода: Ca, Pb, Al, Cu, Zn, C ?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Какой объем водорода (л.мл.) выделяется при взаимодействии кальция массой 2 гр. с избытком воды?

A. 1,12 B. 22,4 C. 11,2 D. 2,24 E. 5,6

2. Вычислите количество молей водорода, образовавшегося при электролизе раствора хлорида кальция, если в результате образовался гидроксид кальция массой 18,5г.

A. 0,15 B. 0,55 C. 1,55 D. 0,25 E. 2,5

3. Какой объем водорода (л.,мл.) выделяется при взаимодействии цинка массой 2 г. с избытком воды?

A. 0,67 B. 0,76 C. 0,26
D. 2,62 E. 0,38

4. Какой из металлов при взаимодействии с раствором щелочи выделяет водород.

A. Mg B. Ca C. Fe D. Al E. Na

5. Какой из металлов при взаимодействии с раствором кислоты выделяет водород.

A. Mg B. Au C. Hg D. Ag E. Pt

6. Какой из металлов при взаимодействии с раствором кислоты не выделяет водород.

A. Mg B. Ag C. Ca D. Zn E. Mn

7. Какой объём (н.у.) займёт водород, если взято 35,48 г гидрида лантана?

A. 16,9 л. B. 19,8 л. C. 96,8 л. D. 16,6 л. E. 18,8 л.

8. Какой объём водорода, измеренный при н.у., выделится при действии на алюминий массой 32,4 г раствора объёмом 200 мл с массовой долей гидроксида калия 30 %, плотность раствора 1,29 г/мл.?

A. 40,32 л. B. 30,32 л. C. 40,42 л. D. 60,42 л. E. 40,62 л.

ГЛАВА VIII. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ И ГАЛОГЕНЫ

8.1. Групповые свойства благородных газов, их физические и химические свойства

Благородные (или инертные) газы располагаются в 8-й группе ПСЭ. Все они имеют заполненные электронные конфигурации: $1s^2$ (He) и s^2p^6 (другие элементы), вследствие чего благородные газы в химическом отношении очень неактивны.

Как следует из приведенной таблицы, с ростом атомного номера элементов наблюдается увеличение размеров атомов и плотности газов при нормальных условиях. Что же касается таких параметров, как энергия ионизации, температуры плавления и кипения, они при этом уменьшаются. Важно заметить, что энергия ионизации у радона и ксенона меньше, а у криптона - близка к таковой для водорода. Более того, оказывается, что при сообщении некоторой энергии можно “распарить” электроны, т. е. возбудить переходы электронов на уровни незаполненных орбиталей (например, с 5p-орбитали на 5d-орбиталь). Это означает, что становится возможным образование химических связей атомами благородных (иными словами, инертных) газов, причем вероятность такого процесса у тяжелых элементов выше, о чем свидетельствует уменьшение энергии распаривания с ростом атомного номера элементов (табл. 8.1).

Таблица 8.1.

Групповые свойства благородных газов

Элемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Порядковый номер	2	10	18	36	54	86
Радиус атома, нм	0.122	0.160	0.192	0.198	0.218	...
Плотность (н.у.), г/л	0.18	1.90	1.78	3.71	5.85	9.73
Энергия ионизации, эВ	24.5	21.6	15.8	14.0	12.1	10.75
Температура плавления, °C	-272	-249	-189	-157	-112	-70
Температура кипения, °C	-269	-246	-186	-152	-108	-62
Энергия распаривания, эВ	...	16.6	11.5	9.9	88.3	...

В 1962 г. удалось доказать наличие химических соединений у инертных газов, что стало научной сенсацией и дало толчок к открытию все новых и новых соединений. К настоящему времени известны и хорошо описаны такие соединения криптона и ксенона с фтором и хлором, как XeF_2 , XeF_4 , XeOF_2 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_3 , XeO_4 . Все они являются бесцветными кристаллами, кроме XeOF_4 (бесцветная жидкость) и XeO_4 (бесцветный газ). Три- и тетраоксиды ксенона взрывоопасны, последний служит сильным окислителем. Благородные газы - бесцветны, не имеют запаха, не ядовиты и не горючи. В элементарном состоянии входят в состав воздуха. Гелий же является побочным продуктом некоторых природных газов, что открывает возможности для его получения в технических масштабах.

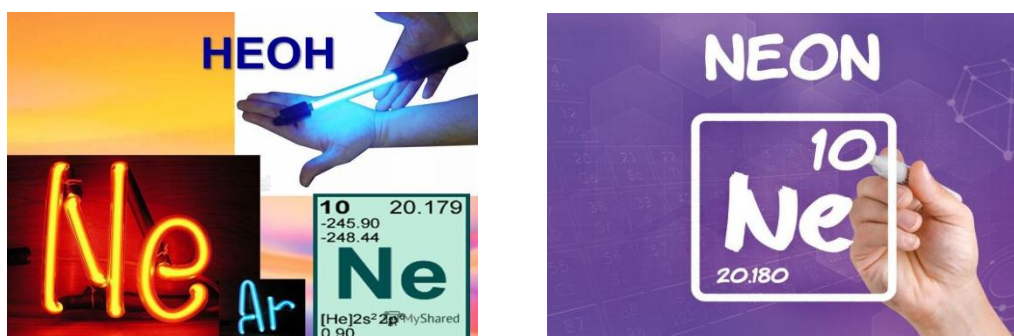


Рис.8.1.Неон

В 1897 г. У. Рамзай, пользуясь "методом нашего учителя Менделеева", предсказал существование простого газа с промежуточными между Ne и Ar константами. Год спустя, У. Рамзай и М. Траверс, исследуя спектры фракций медленно испаряющегося жидкого воздуха, в спектре самой легкой и низкокипящей фракции, наряду с известными линиями азота, гелия и аргона, обнаружили красные и оранжевые линии, принадлежавшие новому элементу.

Название происходит от греческого "neos" — новый. Существует легенда, согласно которой название новому элементу дал двенадцатилетний сын Рамзая: увидев необычное ярко-красное излучение, испускаемое веществом в трубке для проведения спектрального анализа, он воскликнул: «Новый!».

Химические свойства

Стабильных химических соединений Неон не образует. Он образует с водой соединение включения (так называемый клатрат) с составом $\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известны так называемые эксимерные молекулы Ne_2 и NeF , содержащие неон. На переходах этих молекул с метастабильного состояния в несвязанный генерируется лазерное излучение. Ион неона образует комплексы с некоторыми другими элементами $(\text{NeAg})^+$, $(\text{HNe})^+$, $(\text{HeNe})^+$.

Природная соединения

Важнейшие соединения : Клатрат неона, $\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - соединение включения. Неон образуется в звездах вследствие альфа-процесса, при котором альфа-частица поглощается ядром атома Кислорода с излучением гамма-кванта.

Применение

Неон применяют для наполнения газоразрядных ламп, сигнальных ламп радиотехнической аппаратуры, индикаторных ламп, в технике низких температур. Смесь неона и гелия используют как рабочую среду в газовых лазерах.



Рис 8.2. Неоновые лампы.

Трубки, заполненные смесью неона и азота (так называемые неоновые трубки, содержащие около 10 объемных процентов Ne), при пропускании через них электрического разряда дают красное свечение, в связи с этим они широко используются в рекламе. Жидкий неон используют в качестве охладителя в криогенных установках. Ранее неон применялся в промышленности как инертное среду, но он был вытеснен дешевле аргоном.

8.2. Использование благородных газов в технике

Применяются благородные газы чаще всего в лазерной и осветительной технике, поскольку каждый из них характеризуется своим цветом свечения: гелий - желтым, неон - красным, аргон - красным и синим, криптон - желто-зеленым, ксенон - сине-зеленым. Благородные газы используются также в химической промышленности для создания инертной атмосферы некоторых реакций, когда требуется, например, исключить контакт реагентов и продуктов реакции с кислородом воздуха. Аргоном, криптоном и ксеноном наполняют колбы ламп накаливания, что приводит к повышению температуры нити без ее разрушения, а значит, и светоотдачи ламп. Наконец, гелий имеет самую низкую температуру кипения среди всех известных на Земле веществ, что обуславливает его применение в технике низких температур.

8.3. Групповые свойства галогенов, их физические и химические свойства

Галогены (или солеобразователи) имеют электронную конфигурацию s^2p^5 и располагаются в VII группе ПСЭ непосредственно перед благородными газами.

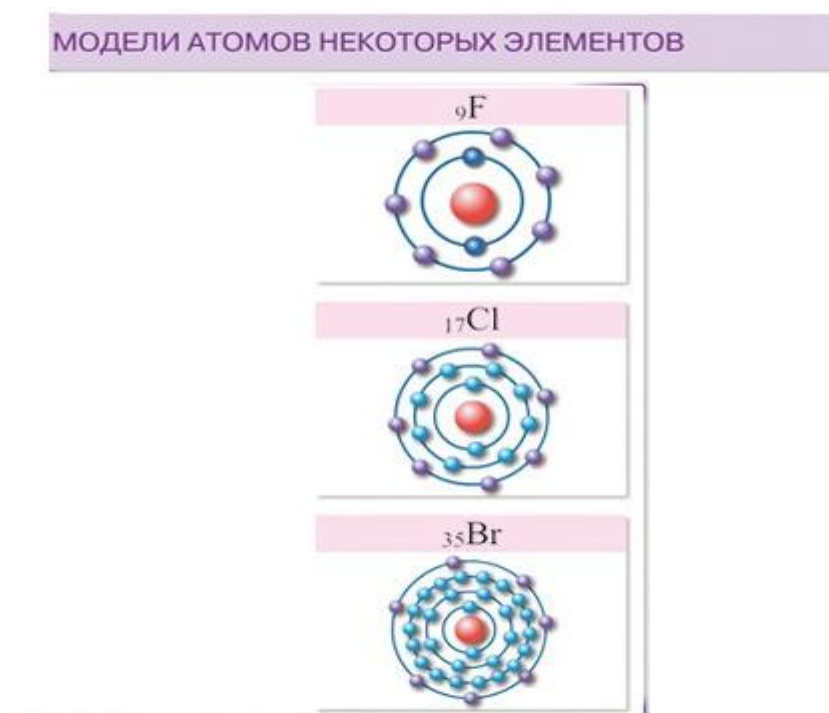


Рис.8.3. Модели атомов фтора, хлора, брома.

Они являются ярко выраженными неметаллами и относятся к самым электроотрицательным (электроотрицательность фтора - самая большая среди элементов ПСЭ) и к самым реакционноспособным элементам (рис.8.4.).

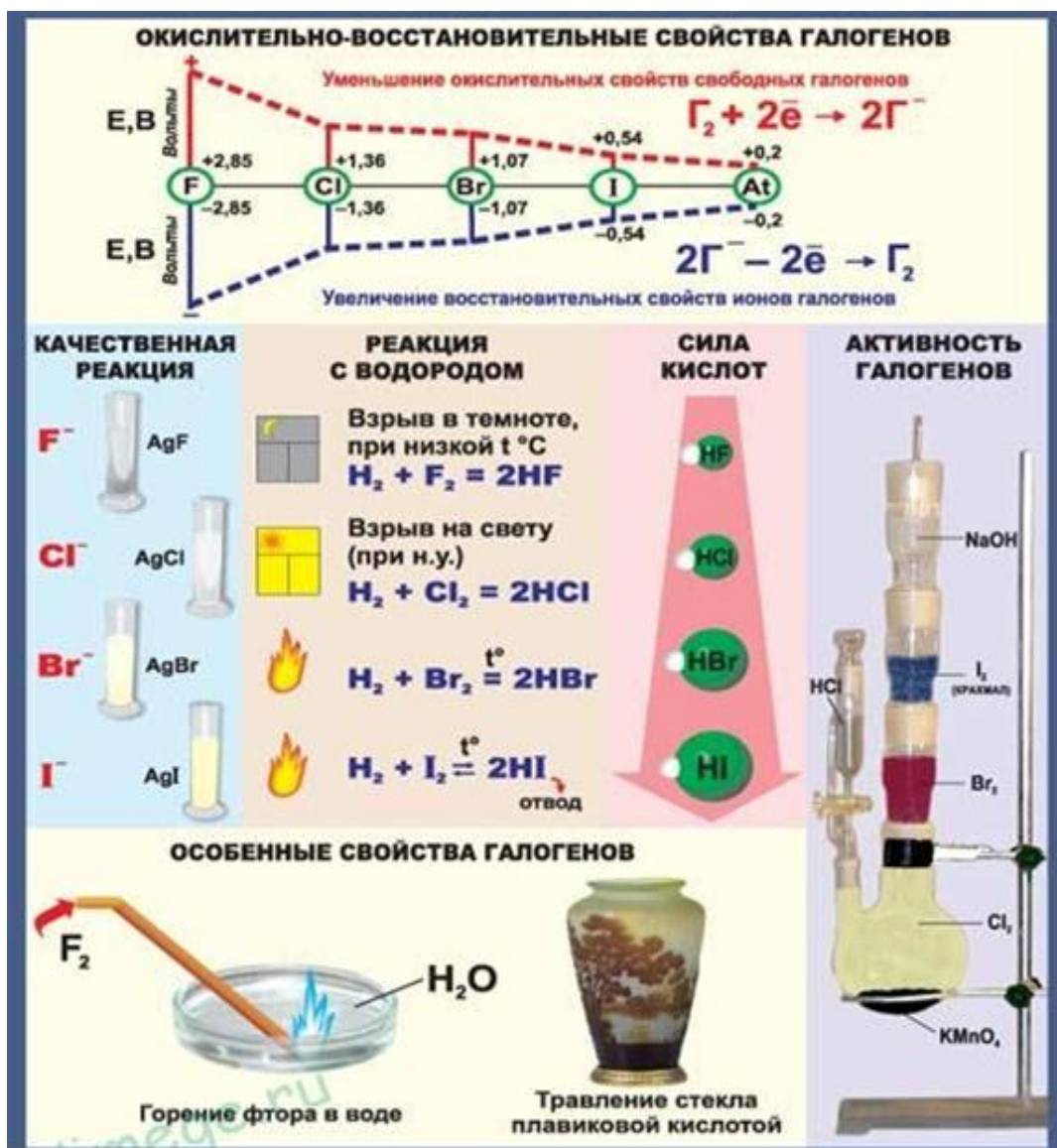


Рис.8.4. Свойства галогенов.

Из-за своей высокой реакционной способности галогены в элементарном состоянии не встречаются. С ростом порядкового номера галогенов имеет место снижение электроотрицательности и уменьшение как неметаллических свойств галогенов, так и их реакционной способности.

В элементарном состоянии галогены состоят из двухатомных молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , свойства которых приведены в табл. 8.3. Как следует из этой

таблицы, агрегатное состояние молекулярных галогенов изменяется от газообразного у фтора и хлора до твердого у иода, у которого можно уже отметить проявление слабых металлических свойств.

Таблица 8.2.

Групповые свойства галогенов

Свойства	F	Cl	Br	I
Порядковый номер	9	17	35	53
Электротрицательность	4.0	3.0	2.8	2.5
Неметаллические свойства	Уменьшаются ↓			
Реакционная способность	Уменьшаются ↓			

Между молекулами галогенов действуют силы Ван-дер-Ваальса, вследствие чего температуры плавления и кипения очень низкие. В пределах группы они повышаются с ростом названных сил. Из-за своей высокой реакционной способности галогены в элементарном состоянии в природе не встречаются. Все они при вдыхании ядовиты!

Таблица 8.3.

Физические свойства молекулярных галогенов

Галогены	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Цвет и агрегатное состояние	Светло-желтый газ	Зеленовато-желтый газ с резким раздражающим запахом	Красновато-бурая жидкость с сильным неприятным запахом	Серовато-черное твердое вещество со слабым металлическим блеском
Температура плавления, °C	-223	-101.6	-7.3	113.5
Температура кипения, °C	-187	-34.6	58.7	184

8.4. Способы получения и важнейшие соединения галогенов.

Области использования галогенов и их соединений.

Фтор – элемент главной подгруппы седьмой группы, второго периода периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева, с атомным номером 9. Обозначается символом F. Фтор чрезвычайно химически активный неметалл и самый сильный окислитель, является самым легким элементом из группы галогенов.

Простое вещество фтор при нормальных условиях – двухатомный газ бледно-желтого цвета с резким запахом, напоминающий озон или хлор. Очень ядовит!!!

Фтор - самый реакционноспособный элемент, в природе нет химических окислителей, которые смогли бы вытеснить фтор из его соединений. С водородом фтор реагирует даже при -250°C . Он очень сильный окислитель: в его токе воспламеняются и горят дерево, резина. Даже асбест энергично реагирует с фтором, раскаляясь добела. Применяется фтор в производстве жаростойких смазочных веществ, тефлона, жидкостей для холодильных машин (фреонов, хладанов). Фтор эффективно разъедает кожу!

Элемент фтор был предсказан в 1810 году, а выделен в свободном виде лишь 76 лет спустя Анри Муассаном в 1886 году электролизом жидкого безводного фтористого водорода, содержащего примесь кислого фторида калия KHF_2 .

Название «фтор» (от греческого «разрушение»), предложенного Андре Ампером в 1810 году, употребляется в русском и некоторых других языках.

Источником для производства фтора служит фтористый водород HF , получающейся в основном либо при действии серной кислоты H_2SO_4 на флюорит CaF_2 , либо при переработке апатитов и фосфоритоф. Фтор хранят в газообразном состоянии (при давлении) и в жидком виде (при охлаждении жидким азотом) в аппаратах из никеля и сплавов на его основе (монель-металл), из меди, алюминия и его сплавах, латуни, нержавеющей стали.



Рис. 8.5. Фтор природе.

В ряде районов земного шара отмечается низкое содержание фтора в пищевых продуктах, почве и воде. Обеднение организма человека фтором способствует развитию кариеса зубов, пародонтоза с поражением десен, челюсти и выпадения зубов.

При высоком содержании фтора в пищевых продуктах, почве и воде и в избыточном поступлении в организм человека возникает интоксикация, именуемая флюорозом, которая характеризуется «крапчатостью» эмали, нарушением процессов окостенения, нарушение тканевого дыхания, обмена жиров, углеводов, железа, кальция, фосфора, марганца. Суточная потребность во фторе у взрослого человека составляет 0,5-1 мг. Богаты фтором продукты моря (рыба, креветки, кальмары, мидии и т.д.). Хорошим источником фтора служат мясо животных, чай, хлеб из муки грубого помола, крупы из недробленого зерна.



Рис.8.6. Богаты фтором продукты

Хлор - самый распространенный галоген, очень сильный окислитель. Используется для получения соляной кислоты и хлорсодержащих органических растворителей (дихлорэтана, четыреххлористого углерода), в

производстве пластмасс и кожезаменителей, для отбеливания тканей и бумаги, стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод.

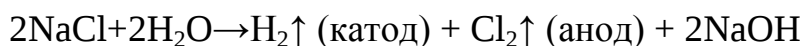
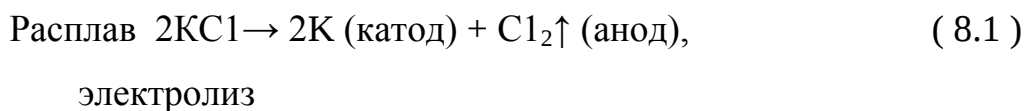
Хлор и его соединения

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

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

Получение:

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

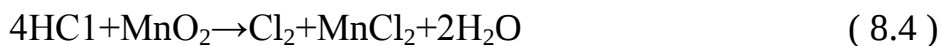


В лабораторных условиях хлор можно получить при действии оксида марганца (IV) MnO_2 на соляную кислоту при нагревании (рис.19).

Хлор собирается в банке (избыток хлорапоглощается раствором едкого натра. Реакция протекает в две стадии:

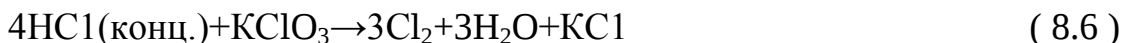


Объедини в эти два уравнения, получим:



Хлор ориэтой реакции выщеляется, в хлорид марганца остаётся в растворе.

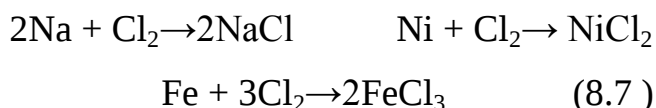
В место окислителя MnO_2 можно применить перманганат калия. Тогда реакция протекает при обычной температуре, т.е. без нагревания:



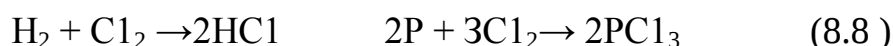
Присутствие в воздухе даже незначительного количества хлора вызывает раздражение дыхательных путей и кашель. Хлор - очень активный окислитель. При нагревании он реагирует с водородом, металлами и большинством неметаллов (за исключением кислорода O_2 , азота N_2 и инертных газов)

Химические свойства

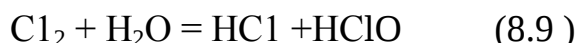
1. Реакции с металлами



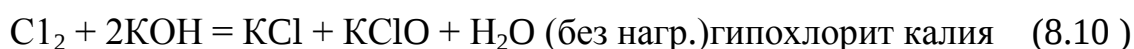
2. Реакции с неметаллами:



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



4. Реакции со щелочами:



5. Вытесняет бром и йод из галогеноводородных кислоты их солей.



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



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

Хлор широко применяется в народном хозяйстве вашей страны. Он применяется для промышленности получения соляной кислоты и приготовления веществ, используемых при отбеливании тканей, бумаги. Вода, применяемая для питья и бытовых нужд, обеззараживается, т.е. освобождается от болезнетворных микроорганизмов путём хлорирования-растворения в ней передпуском в водопроводную сеть значительного количества хлора. Одним из важных соединений хлора является хлороводород.

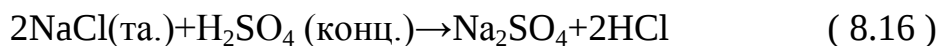
Хлороводород. Физические свойства.

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

Получение.

1. В промышленности соляная кислота получается двумя способами:

а) сульфитным (рис, но получается с дотом, загрязненная примесями:



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



Бром был открыт в 1826 году молодым преподавателем колледжа города Монпелье Баларом. Открытие Балара сделало его имя известным всему миру.



Рис.8.7.Хранение брома

Бром — элемент 17-й группы периодической таблицы химических элементов (поустаревшей классификации — элемент главной подгруппы VII группы), четвёртого периода, с атомным номером 35. Обозначается символом Br (лат. Bromum).

Химически активный неметалл, относится к группе галогенов.

Простое вещество бром (CAS-номер: 7726-95-6) при нормальных условиях — тяжёлая жидкость красно-бурого цвета с сильным неприятным запахом. Молекула брома двухатомна (формула Br_2).

Кларк брома — 1,6 г/т. Бром широко распространён в природе и в рассеянном состоянии встречается почти повсеместно. Почти все соединения брома растворимы в воде и поэтому легко выщелачиваются из горных пород. Как примесь, он есть в сотнях минералов. Но имеется лишь небольшое количество нерастворимых в воде минералов — галогенидов серебра и меди. Самый известный из них — бромаргирит AgBr . Другие минералы — йодобромит $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})$, эмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$.

Собственных минералов брома мало еще и потому, что его ионный радиус очень большой и ион брома не может надёжно закрепиться в кристаллической решетке других элементов, вместе с катионами средних размеров.

В накоплении брома основную роль играют процессы испарения океанической воды, в результате чего он накапливается как в жидкой, так и в твёрдой фазах.

Физические свойства.

В качестве исходного сырья для производства брома служат:

- 1) Морская вода (65 мг/л).
- 2) Рассолы соляных озёр.
- 3) Щёлоч калийных производств.
- 4) Подземные воды нефтяных и газовых месторождений .

При обычных условиях бром — красно-бурая жидкость с резким неприятным запахом, ядовит, при соприкосновении с кожей образуются ожоги.

Бром — одно из двух простых веществ (и единственное из неметаллов), наряду со ртутью, которое при комнатной температуре является жидким.

Плотность при 0 °С — 3,19 г/см³.

Температура плавления (затвердевания) брома –7,2 °С, кипения 58,8 °С, при кипении бром превращается из жидкости в буро-коричневые пары, при вдыхании раздражающие дыхательные пути. Стандартный электродный потенциал Br_2/Br^- в водном растворе равен +1,065 В.

Химические свойства.

По химическим свойствам бром напоминает хлор. На внешнем электронном уровне его атома находится 7 электронов (s^2p^5), поэтому он легко присоединяет электрон, образуя ион Br^- . Благодаря наличию незаполненного d-уровня бром может иметь 1, 3, 5 и 7 неспаренных электронов и в кислородсодержащих соединениях проявляет степень окисления +1, +3, +5 и +7.

Подобно хлору бром взаимодействует с металлами и неметаллами:





Рис.8.8. .Горение брома

Все реакции брома протекают менее энергично, чем хлора. Менее энергично реагирует бром и с водой. При растворении в воде реагирует только часть брома, образуя бромоводородную и бромноватистую кислоты:



При растворении брома в растворе щелочи на холоде образуются соли этих кислот:



С предельными и непредельными углеводородами бром также реагирует менее энергично, чем хлор:



Бром, как и хлор, является окислителем. Так он легко окисляет сернистую кислоту до серной:



Если к раствору сероводорода прибавить бромную воду, то красно-бурая окраска исчезает и раствор мутнеет вследствие выделения серы:



Применение . В химии:

1) Вещества на основе брома широко применяются в основном органическом синтезе.

2) «Бромная вода» (водный раствор брома) применяется как реагент для качественного определения непредельных органических соединений.

В технике:

- 1) Бромид серебра AgBr применяется в фотографии как светочувствительное вещество.
- 2) Используется для создания антипиренов — добавок, придающих пожароустойчивость пластикам, древесине, текстильным материалам.
- 3) Пентафторид брома иногда используется как очень мощный окислитель ракетного топлива.
- 4) 1,2-дибромэтан в настоящее время применяют как антидетонирующую добавку в моторном топливе, взамен тетраэтилсвинца.
- 5) Растворы бромидов используются в нефтедобыче.
- 6) Растворы бромидов тяжёлых металлов используются как «тяжёлые жидкости» при обогащении полезных ископаемых методом флотации.
- 7) Многие броморганические соединения применяются как инсектициды и пестициды.

В медицине:

В медицине бромид натрия и бромид калия применяют как успокаивающие средства.

В производстве оружия:

Со времен Первой мировой войны бром используется для производства боевых отравляющих веществ.

Бром при попадании на кожу вызывает болезненные язвы, а также раздражает слизистую глаз и горла. Находит применение в производстве лекарственных веществ, красителей, бромида серебра (фотография).

Йод и его свойства.

Химический элемент йод.

Начнем с истории. Йод был открыт в 1811 году французским химиком Бернаром Куртуа. Изучая золу морских водорослей, из которых тогда добывали соду, он получил новое вещество в виде темных кристаллов, слегка отливающих металлическим блеском.



Рис.8.9.Морские водоросли

После первой научной публикации «Открытие нового вещества господина Куртуа в соли из щёлока», его стали изучать химики разных стран, в том числе такие светила науки, как Хэмфри Дэви и Жозеф Гей-Люссак. Кстати, именно Гей-Люссак и назвал вещество, открытое Куртуа, йодом (от греческого слова «иодес», означающего "цвет фиалки"). Потомки не забыли заслуги Куртуа. Одна из улиц города Дижона, где он жил и работал, была названа его именем. Йод как химический элемент представляет собой кристаллическое вещество темно-серого цвета. Он довольно плохо растворяется в воде, но зато прекрасно - в спирте (что и позволяет получать хорошо всем известный 5%-ный раствор йода), а также в растворах собственных солей, например, в йодиде калия, известном в медицине как «раствор Люголя». Свое название этот препарат получил по имени французского врача Люголя, создавшего его еще в 1880 году.

В природе йод далеко не самый распространенный химический элемент, если иметь в виду чисто количественный показатель: в земной коре его всего лишь 0,00001-0,00003%. Однако он присутствует буквально везде: в почве, в морской и речной воде, в клетках растений и животных. Но чем дальше местность находится от моря или чем выше она расположена над его уровнем, тем меньше содержание йода - и в земле, и в воде, и в воздухе.

Йод в организме. В организме взрослого человека от 20 до 50 мг йода, из которых около 8 мг сконцентрировано в щитовидной железе. Она располагается в области гортани и состоит Из оплетенных кровеносными сосудами микроскопических пузырьков (фолликулов), заполненных

слизистой жидкостью (коллоидом), где и накапливается гормон щитовидной железы - тироксин. Под влиянием веществ, выделяемых клетками фолликулов, коллоид разжижается, и гормон поступает в кровь. Непременной составной частью тироксина является йод единственный из известных в настоящее время микроэлементов, участвующих в биосинтезе гормонов. Механизм образования тироксина заключается в захвате щитовидной железой из крови неорганических йодидов, их окислении до молекулярного йода, который затем связывается с тирозином, образуя моно- и дийодтирозин, с последующим превращением в тироксин. Синтезированный таким образом тироксин связывается белком, образуя тиреоглобулин, и в этой форме накапливается в пузырьках щитовидной железы. При необходимости тироксин освобождается из тиреоглобулина и поступает в кровь, где циркулирует в связанном виде с альфа-глобулином. До 90% циркулирующего в крови человека органического йода приходится на долю именно гормона щитовидной железы. При этом концентрация йода в крови человека (так называемое «йодное зеркало крови») остается практически постоянной. Однако замечено, что с сентября по январь она несколько снижается, с февраля начинает вновь возрастать, а в мае-июне достигает наивысшего уровня. Эти колебания имеют сравнительно небольшую амплитуду, но их причины пока еще не совсем понятны.

Роль тироксина.

Физиологическая роль тироксина, а следовательно и йода, являющегося, как уже было сказано, важнейшим активным компонентом этого гормона, исключительно велика. Именно от него зависит состояние энергетического обмена и уровень теплопродукции организма. Он активно воздействует на физическое и психическое развитие человека, на созревание тканей, участвует в регуляции функционального состояния центральной нервной системы и эмоционального тонуса, оказывает значительное влияние на деятельность сердечнососудистой системы и печени, на водно-солевой обмен, обмен белков, липидов и углеводов, усиливает процессы метаболизма в организме.

Последствия дефицита йода в пище.

Если человек получает йод в недостаточном количестве, то это, как правило, приводит к развитию такого заболевания, как эндемический зоб, характеризующегося нарушением синтеза тироксина, угнетением функции и увеличением размеров щитовидной железы. О давнем и весьма широком распространении этой болезни можно судить даже по произведениям живописи. Например, у красивой женщины, изображенной на одном из лучших женских портретов Рубенса «Соломенная шляпка», заметна припухлость шеи -- увеличение щитовидной железы. Те же симптомы можно увидеть и у Андромеды на картине «Персей и Андромеда». Признаки заболевания щитовидки видны также и у некоторых людей, изображенных на полотнах Рембрандта, Дюрера, Ван-Дейка. Первым, кто обратил внимание на тот факт, что распространенность заболеваемости зобом находится в прямой зависимости от содержания йода в воздухе, почве и потребляемой пище, был французский химик Шатен, заявивший об этом еще в 1854 году. Однако его выводы не были тогда приняты во внимание, более того, Французская академия наук даже признала их вредными. Что же касается происхождения болезни, то в те времена считали, что заболевание зобом могут вызвать целых 42 причины.

Недостаток же в организме йода - единственно правильное объяснение - в этом перечне отсутствовал. И прошло почти полвека, прежде чем авторитет немецких исследователей Э.Баумана и В.Оствальда, опыты которых наглядно показали, что щитовидная железа содержит значительное количество йода и вырабатывает йодсодержащий гормон, заставил французских ученых наконец-то признать свою ошибку. Теперь стало понятно, почему заболевание зобом имеет типично эндемический характер, то есть возникает лишь в тех местах, где содержание йода в почве, воде и пищевых продуктах заметно снижено. При этом у живущих там людей сама железа может быть вполне здоровой и в других, более благоприятных в этом отношении условиях функционировала бы нормально. В данном случае ей просто не хватает йода для синтеза тироксина. Это побуждает щитовидную

железу к усиленной деятельности, из-за чего она заметно увеличивается и может достигать веса 4-5 кг. И хотя при этом в ее пузырьках накапливается значительное количество коллоида, она не в состоянии дать организму необходимое количество тироксина.

При недостатке йода задерживается рост ребенка, замедляется его психическое развитие, иногда даже развивается кретинизм. Кроме того, заболевание зобом нередко приводит к развитию рака, часто осложняется глухонемой и параличами. По данным ВОЗ, в настоящее время более миллиарда жителей нашей планеты живут в регионах йодного дефицита, а более 20 миллионов страдают умственной отсталостью только из-за того, что в употреблявшейся ими пище и воде не хватало йода. Не обошла эта проблема и нашу страну. Более 60% территории России находится в зоне при родной йодной недостаточности. Фактически это вся средняя полоса: Орловская, Брянская, Тульская, Воронежская, Вологодская и ряд других областей. Неблагополучными являются также Приуралье, Саратовская область, Удмуртия, Якутия, Северный Кавказ.

Иод используется в производстве фармацевтических препаратов, кровоостанавливающих средств, антисептиков.

К основным соединениям галогенов относятся галогениды - соединения, в которых галогены реализуют степень окисления “-1”, оксиды галогенов, кислородсодержащие кислоты. Наиболее важными галогенидами являются HF, HCl, HBr и HI - бесцветные, неприятно пахнущие газы. Они образуются непосредственно из элементов:

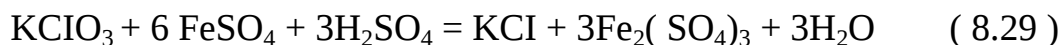
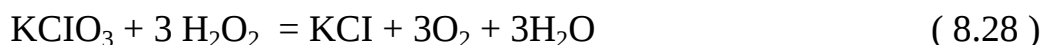


при этом реакции с фтором и хлором протекают взрывообразно. Их растворы в воде являются кислотами. Следует заметить, что плавиковая кислота - HF - вызывает тяжелые ожоги кожи, ее пары, как и соли (фториды), ядовиты. К ядам относится и хлорид ртути (сулема), который используется в медицине как сильное дезинфицирующее средство.

Оксиды галогенов – распадающиеся вещества. Так, ClO₂ при нагревании распадается взрывоопасно на хлор и кислород.

Существует 4 вида кислородсодержащих кислот хлора:

HClO - хлорноватистая, HClO_2 - хлористая, HClO_3 - хлорноватая и HClO_4 - хлорная. Хлорноватистая кислота, а также соли хлорноватой кислоты - хлораты - являются сильными окислителями. Обращаться с хлоратами нужно очень осторожно. Так, хлорат калия KClO_3 служит окислителем в спичках и пиротехнических изделиях. Деревянные детали, одежда, смоченные раствором хлората натрия NaClO_3 , после высыхания могут самовоспламеняться при трении о них. Опасно измельчать хлораты вместе с серой, фосфором, углем, органическими веществами, с которыми хлораты могут реагировать взрывообразно. В смеси с восстановителями они образуют легко взрывающиеся составы.



Чистая хлорная кислота HClO_4 взрывоопасна, но в водных растворах она стабильна. Перхлорат калия KClO_4 в смеси с углем и связующими веществами используется для производства взрывчатых веществ, в частности, пороха для ракет.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ VIII

Благородные газы и галогены.

1. Записать электронные формулы атомов фтора, хлора, брома и иода.
2. Какой из галогенов является самым сильным окислителем и почему? Какой самым слабым?
3. Сравнить валентные возможности фтора и хлора. Чем вызвано их различие?
4. Сколько литров газообразного хлороводорода можно получить, если смешать 10 литров хлора с 20 литрами водорода? Какой объем будет занимать смесь газов после завершения реакции?
5. Определить степени окисленности хлора в соединениях: KCl , KClO , NaClO_2 , NaClO_3 , KClO_4 .
6. Сколько граммов флюорита (CaF_2) и серной кислоты требуется для получения 84 г фтороводорода HF ?

7. При действии иода на сероводород образовалось 64.12 г серы. Сколько иода потрачено на реакцию и сколько иодоводорода образовалось?
8. Объяснить, почему возможно получение брома окислением бромидов щелочных металлов хлором?
9. Сколько литров хлора нужно затратить на получение 160 г брома путем окисления бромида натрия хлором?
10. Определить степени окисления элементов в следующих соединениях: HBrO_2 , Cl_2O , HIO , Cl_2O_7 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.
11. Сколько литров хлороводорода растворили в 0.75 л воды, если получился 25%-ный по массе раствор соляной кислоты?
12. Водородное соединение галогена содержит 0.788 % (по массе) водорода. Какой это галоген?
13. Сколько граммов хлора прореагировало с иодидом калия, если образовалось 50.8 г иода?
14. В реакции алюминия с хлором получено 266.68 г хлорида алюминия. Сколько литров хлора вступило в реакцию?
15. Найти массу 10 л газовой смеси, содержащей 0.5, 0.3 и 0.2 объемных доли гелия, аргона и ксенона, соответственно.
16. Какова степень окисления элементов в соединениях: KrF_2 , XeF_4 , XeF_6 , H_2XeO_4 , XeO_3 ?
17. Указать, какие ионы металлов и неметаллов имеют электронные оболочки гелия, неона, аргона, криптона и ксенона.
18. Какие из перечисленных ионов имеют электронную оболочку благородных газов: Ca^{2+} , Zn^{2+} , Rb^+ , S^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ?
19. В чем отличие и что общего у ионов щелочных металлов и предшествующих благородных газов?
20. Чем отличаются друг от друга ионы Na^+ и O^{2-} , K^+ и Cl^- , Sr^{2+} и Se^{2-} ? Что у них общего?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Сколько г. брома можно получить из 238 г. бромида калия?
A. 160 B. 80 C. 240 D. 320 E. 400

2. Сколько молекул содержится в 3,65 г. хлороводорода?

- A. $6,02 \cdot 10^{23}$ B. $6,02 \cdot 10^{22}$ C. $3,01 \cdot 10^{23}$
D. $3,01 \cdot 10^{22}$ E. $6,02 \cdot 10^{24}$

3. Сколько литров водорода и хлора в н.у. необходимо для получения 36,5 г. хлороводорода?

- A. H_2 -5,6; Cl_2 -11,2. B. H_2 -5,6; Cl_2 -5,6
C. H_2 -11,2; Cl_2 -5,6 D. H_2 -11,2; Cl_2 -11,2
E. H_2 -22,4; Cl_2 -11,2

4. Как изменится равновесие в реакции, если увеличить концентрацию веществ 2 раза $H_2 + Br_2 \leftrightarrow 2HBr$

- A. Сместится влево B. Сместится вправо
C. Увеличится D. Уменьшится
E. Не изменится

5. Вычислить нормальную концентрацию раствора йодистого калия, 1,0 мл которого содержит 0,0017 г KI?

- A. 0,0101N B. 0,0102N C. 0,0201N
D. 0,0202N E. 0,0222N

6. Какой объем 10,52%-й соляной кислоты ($\rho = 1,05$) потребуется для нейтрализации 200 мл 2М раствора гидроксида натрия?

- A. 132 B. 82 C. 32 D. 102 E. 52

7. Найти объем хлора (н.у.) и массу гидроксида калия, которые необходимы для получения 50 кг бертолетовой соли, если выход продукта составляет 87 %.

- A. $31,5 \text{ м}^3$ и 157,63 кг. B. $131,5 \text{ м}^3$ и 37,63 кг
C. 63 м^3 и 315 кг D. $194,5 \text{ м}^3$ и 352,63 кг
E. $15,75,5 \text{ м}^3$ и 76,31 кг

8. Укажите сумму коэффициентов перед всеми веществами для окислительно-восстановительной реакции



- A. 18 B. 10 C. 12 D. 20 E. 16

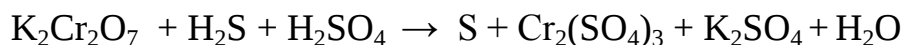
9. Константа равновесия химической реакции при некоторой температуре $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ равна 4. Рассчитайте равновесную концентрацию HI, если исходные концентрации H_2 и I_2 равны соответственно 0,030 и 0,012 моль/л.

- A. $1,71 \cdot 10^{-2}$ моль/л. B. $1,71 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
C. $3,42 \cdot 10^{-2}$ моль/л. D. $3,42 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
E. $5,13 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

10. Произведение растворимости бромида серебра равно $3,6 \cdot 10^{-4}$. Сколько г. бромида серебра содержится в 1 л. насыщенного раствора.

- A. $0,5 \cdot 10^{-1}$ г. B. $0,6 \cdot 10^{-1}$ г. C. $0,7 \cdot 10^{-1}$ г.
D. $0,8 \cdot 10^{-1}$ г. E. $0,9 \cdot 10^{-1}$ г.

11. Уравняйте, определите сумму коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции



- A. 21 B. 20 C. 19 D. 18 E. 22

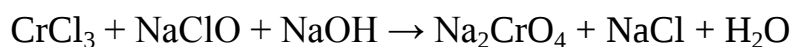
12. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, в котором один из электродов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, второй $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, при активности всех ионов, равных 0,1 моль/л.

- A. 1,18В B. 1,38В C. 1,48В D. 1,88В E. 1,68В

13. Отношение массы молибдена к массе атомарного кислорода в оксиде молибдена равно 2. Определите простейшую формулу оксида.

- A. MoO B. Mo₂O₃ C. MoO₂ D. MoO₃ E. MoO₅

14. Составить электронные уравнения и указать общую сумму коэффициентов в уравнении:



- A 27 B 28 C 29 D 30 E 31

ГЛАВА IX. ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.

9.1. Общая характеристика переходных элементов побочных подгрупп I - УП групп. Помимо s и p- элементов главных подгрупп, таблица Д.И. Менделеева в больших периодах содержит большое число d и f элементов, называемых переходными.

Таблица 9.1.

Переходные элементы Периодической системы элементов.

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
4	Си	Zn	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
5	As;	Cd	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
6	Au	Hg	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
7			Ac**							

La* - лантаноиды от Ce до Lu; Ac** - актиноиды от Th до Lr

Такое название эти элементы получили потому, что в соответствующих периодах (с 4 по 7) они находятся между s- и p-элементами. Важнейшей особенностью переходных элементов является то, что у них заполняются электронами не внешние s- и p-орбитали, а d- и f-орбитали предвнешних (d-элементы) или третьих снаружи (f-элементы) слоев. Это находится в полном соответствии со следующим порядком возрастания энергии подуровней: $4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$. Во внешних слоях у них имеется соответственно по 1-2 или по 2 валентных электрона. Кроме них, валентными у переходных элементов являются также d- и f- электроны внутренних слоев.

9.2. Сходство и различие физических и химических свойств у элементов побочных и главных подгрупп соответствующих групп. Атомы переходных элементов отличаются от элементов главных подгрупп тех же самых групп таблицы Д.И. Менделеева сравнительно более низкими потенциалами второй и третьей ионизации. Это обуславливает более

широкие валентные возможности переходных элементов и вызвано тем, что валентные электроны внешних слоев экранированы от действия ядра d- и f-электронами предвнешних или третьих снаружи слоев. Для d- и f-элементов важным понятием является «сжатие». Проявляется оно в том, что в пределах одних и тех же групп размеры атомов этих элементов меньше, чем у элементов главных подгрупп тех же периодов.

9.3. Особенности электронного строения, свойства и основные соединения элементов подгрупп меди, цинка, скандия, титана, ванадия, хрома и марганца.

Как следует из табл. 9.1, во множестве переходных элементов выделяются подгруппы меди, цинка, скандия (куда попадают и лантаноиды и актиноиды), титана, ванадия, хрома, марганца и, наконец, три триады побочной подгруппы VIII группы: триада железа, триада рутения и триада осмия. Охарактеризуем элементы указанных подгрупп и триад по очереди.

Подгруппа меди. Она включает в себя три элемента: Си, Ag и Au (таблица 9.2). В их наружном слое, как и у элементов главной подгруппы (т. е. у щелочных металлов), находится по одному электрону, зато предыдущий слой содержит по 18 электронов. Соответственно, заряд ядра у названных элементов группы меди на 18 единиц выше, что обуславливает упомянутое сжатие атомов переходных элементов по сравнению с элементами главной подгруппы. Следствием этого сжатия являются более высокие значения плотности, температур плавления и кипения, первых потенциалов ионизации у элементов группы меди относительно соответствующих щелочных элементов (сравним данные табл. 9.1 и табл. 9.2).

Что же касается потенциалов второй и третьей ионизации, то они у элементов группы меди (табл. 9.2.) заметно ниже, чем у щелочных металлов, у которых второй потенциал лежит в пределах от 25.1 (Cs) до 75.6 (Li) эВ, а третий - от 34.6 (Cs) до 122.4 (Li) эВ. По этой причине f-элементы группы меди, имеющие электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns$ (где n - номер периода), проявляют степень окисления, равную не только +1, но и +2 (наиболее характерна для меди) и +3 (характерна для золота). В целом,

однако, элементы группы меди малоактивны в химическом отношении. В элементарном состоянии элементы группы меди характеризуются высокой тепло- и электропроводностью (особенно серебро и медь), высокой пластичностью (особенно золото). В природе они встречаются в виде самородков либо в составе минералов.

Таблица 9.2.

Свойства элементов группы меди

Элемент	Си	Ag	Аи
Радиус атома, нм	0.128	0.144	0.144
Плотность, г/см ³	8.96	10.5	19.3
Температура плавления, °С	1083	960.5	1063
Температура кипения, °С	2543	2167	2880
Первый потенциал	7.73	7.57	9.23
Второй потенциал	20.29	21.49	20.5
Третий потенциал	36.8	34.8	43.5

В чистом виде или как легирующая добавка к сплавам медь используется в производстве проводов и кабелей, в машиностроении. Важнейшие сплавы - латуни (сплавы меди с цинком), бронзы, медно-никелевые сплавы (например, мельхиоры) характеризуются высокой коррозионной устойчивостью. Соли меди широко используются в покрывают изнутри слоем олова, предотвращающего образование солей.

Серебро и золото применяются в радиотехнике и электронике, в качестве катализаторов химических реакций, их добавляют в составы латуней, бронзы, медно- никелевых сплавов, применяют в ювелирной промышленности.

Подгруппа цинка. Элементы этой подгруппы - цинк, кадмий и ртуть- являются последними элементами соответствующих d -семейств. Это означает, что у них завершено заполнение d - орбиталей, поэтому они имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2$. Как и элементы группы меди, они

характеризуются сравнительно низкими потенциалами второй ионизации (от 16.9 эВ у Cd до 18.8 эВ у Hg), однако, поскольку «/-подуровень не имеет никаких вакансий, отрыв электронов с него требует большой затраты энергии, поэтому характерной степенью окисления этих элементов является +2.

Элементы подгруппы цинка в виде простых веществ являются серебристо-белыми металлами. На воздухе они покрываются пленками оксидов, теряя металлический блеск. Они достаточно легкоплавки, особенно ртуть (ее температура плавления равна -38.9°C). По химической активности они уступают щелочно-земельным элементам. Все эти элементы легко образуют сплавы как друг с другом, так и с другими металлами. Особенность сплавов ртути, называемых амальгамами, состоит в том, что они являются либо жидкими, либо тестообразными веществами. Растворимость золота в ртути лежит в основе одного из способов его извлечения из золотосодержащих руд.

Большая часть добываемого цинка идет на оцинковывание железа в целях предохранения его от ржавления, а также на получение различных сплавов. Кадмий используется для получения легкоплавких сплавов, гальванических покрытий. Ртуть применяют как катализатор в органическом синтезе, для изготовления термометров и манометров, а также ламп дневного света. Как сама ртуть, так и все ее соединения чрезвычайно ядовиты.

Подгруппа скандия. В нее входят скандий, иттрий, лантан и актиний. Их электронная структура $(n-1) d^1 ns^2$. Это означает, что каждый из этих элементов начинает соответствующую декаду d - элементов. Наличие всего лишь одного электрона на d - орбитали обуславливает малую устойчивость приведенной электронной конфигурации, поэтому для элементов группы скандия характерна степень окисленности, равная +3 и отвечающая электронной конфигурации предшествующего благородного газа. В природе в элементарном состоянии они не встречаются, не образуют они и отдельных минералов, из-за чего их очень трудно получать. По химической

активности эти элементы уступают только щелочным и щелочноземельным металлам. Их соединения применяют в полупроводниковой технике, в производстве лазерных кристаллов.

К этой же группе переходных элементов относятся лантаноиды и актиноиды f- элементы 6 и 7 периодов, соответственно. К первым относятся Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu. Все они являются металлами серебристо-белого цвета, тускнеющими на воздухе. Электронная конфигурация лантаноидов имеет вид $4f^{2+12}5s^25p^65d^{0+1}6s^2$. У них заполняется третий снаружи слой при практически одинаковой структуре наружного и пред наружного слоев ($5s^2 5p^6 6s^2$), поэтому лантаноиды проявляют большую близость химических свойств. Эта близость химических свойств приводит к очень большим трудностям в отделении одних элементов от других. Для разделения лантаноидов раньше использовались методы фракционной кристаллизации нитратов, фракционного разложения оксалатов, методы жидкостной экстракции. Эти процессы протекают очень медленно. Для разделения солей, например, требуется провести порядка 20000 операций разделения. В настоящее время существует более эффективный способ - ионный обмен. Смесь, которую следует разделить, подают на катионные обменники, которые связывают ионы металлов. Путем добавления порошкообразной лимонной кислоты удастся ввести ионы в нитратные комплексы. При этом ионы более тяжелых лантаноидов, обладая меньшими размерами, переходят в комплексы более эффективно, чем ионы более легких элементов с большими размерами ионов. Названные нитратные комплексы растворимы в воде, что позволяет удалять соединения определенных лантаноидов из реактора.

Вместе с родственными им по химическим свойствам лантаном, иттрием и скандием лантаноиды относят к редкоземельным элементам. Что же касается их «редкости», следует заметить, что эти элементы встречаются в земной коре гораздо чаще, чем, например, мышьяк, кадмий, ртуть, висмут, серебро.

В земной коре лантаноиды встречаются в виде смеси силикатов и ортофосфатов. Единственное исключение - прометий. Это радиоактивный элемент (наиболее долгоживущий изотоп - ^{145}Pm - имеет период полураспада, равный 18 годам) был впервые получен искусственным путем в 1947 г.

Характерной степенью окисления лантаноидов является +3, однако элементы, примыкающие к лантану ($4f^0$), гадолинию ($4f^7$) и лютецию ($4f^{14}$), могут иметь переменную степень окисления. Так, у церия ($4f^7 6s^2$) и у тербия ($4f^9 6s^2$) степень окисления может быть равна +3 или +4, а у европия ($4f^7 6s^2$) она может быть равна +2 и +3. Эти вариации степеней окисления у названных элементов обусловлены более высокой стабильностью состояний с пустой, а также с полностью или с наполовину заполненной 4f- оболочкой. В силу близости энергий состояний 4f- и 5d- оболочек не всегда удастся с уверенностью говорить о распределении электронов между ними.

Лантаноиды находят очень широкое применение в разных областях науки и техники. Так, ионы Nd^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} относятся к классу основных активаторов лазерных стекол и кристаллов (в зависимости от состава стекла или кристалла названные ионы вводятся в них в виде оксидов, хлоридов или фторидов), из которых изготавливаются активные элементы твердотельных лазеров ИК- диапазона, находящих применение в дальнометрии, в волоконное- оптических линиях связи, в медицине. Самарий используется в производстве сверхсильных постоянных магнитов, а церий вводится в оптические стекла как протекторная добавка с целью существенного повышения их устойчивости к ионизирующему излучению. Если обычное оптическое стекло практически утрачивает пропускающую способность при экспозиционных дозах гамма- излучения на уровне 10^4 Рентген, то радиационно-стойкие стекла (стекла с добавками церия) выдерживают радиационные нагрузки до 10^6 - 10^7 Рентген.

К актиноидам относятся 14 элементов седьмого периода (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr), следующие за актинием. Все они являются серебристыми металлами, быстро тускнеющими на воздухе.

Обладают высокой реакционной способностью. Легко растворяются в соляной и азотной кислотах. Все актиноиды радиоактивны. Некоторые из них имеют очень большие периоды полураспада: $1.39 \cdot 10^{10}$ лет у ^{232}Th , $4.5 \cdot 10^9$ лет у U), другие - сравнительно малые: 10 минут у ^{253}No , 1.5 часа у ^{256}Md , 45 дней у ^{253}Fm . В земной коре обнаруживаются элементы до плутония, все остальные получают искусственным путем с помощью ядерных реакций в ускорителях заряженных частиц. Все актиноиды проявляют степень окисления, равную +3, хотя встречаются и другие степени окисления. Уран, например, может иметь в соединениях степени окисления, равные +3, +4, +5 и +6. Так, U^{3+} может восстановить воду до кислорода, переходя в U^{4+} , который далее окисляется под действием воздуха до UO_2^{2+} (уранил-ион).

С практической точки зрения наибольший интерес представляет уран. Он встречается в природе в виде соединений: уранитит $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$, настуран U_3O_8 . Получают уран электролизом расплавов или методом металлотермического восстановления. Если уран обогащен изотопом U в количестве, превышающем некоторое критическое, то возможно инициирование ядерной реакции тепловыми нейтронами, при этом в каждом акте деления ядра U образуется по 3 нейтрона, которые после замедления могут также вызвать деление трех следующих ядер ^{235}U . Так возникает цепная реакция деления, при каждом акте которой выделяется большое количество энергии. Такая реакция может привести к взрыву, что используется в производстве ядерного оружия или в ядерной энергетике. Кроме урана, в ядерной энергетике используется торий, а плутоний - в производстве атомного оружия. Кроме того, торий применяют также в качестве легирующей добавки для получения сплавов с малой плотностью, но отличающихся высокой прочностью и химической стойкостью при высоких температурах.

Подгруппа титана, К данной подгруппе относятся титан, цирконий и гафний. Они имеют по два электрона на s-орбитали и по два электрона на d-орбитали второго снаружи слоя. При отдаче двух s- электронов титан

демонстрирует в соединениях степень окисления +2, а при удалении одного или обоих d- электронов она может быть равна +3 или +4. Цирконий и гафний встречаются в соединениях в степени окисления +4.

В элементарном состоянии в природе элементы подгруппы титана не встречаются, их можно обнаружить только в составе минералов. Титан занимает 10 место по распространенности в земной коре. Он входит в состав таких минералов, как рутил TiO_2 ильменит FeTiO_3 , перовскит CaTiO_3 . В химическом отношении титан проявляет сходство с элементами главной подгруппы IV группы. В отличие от титана цирконий и гафний - рассеянные элементы. Наиболее распространенными минералами, в состав которых входит цирконий, являются циркон ZrSiO_4 и баддалейт ZrO_2 . Все они являются серебристо-белыми металлами, отличающимися высокими температурами плавления (1725, 1860 и 2200°C, соответственно) и кипения (3260, 4750 и 5200 °C). В чистом виде они очень пластичны, тверды и прочны на разрыв, однако примеси O, N, C или H резко ухудшают названные характеристики. При обычных температурах титан, цирконий и гафний коррозионно-устойчивы, что объясняется образованием на их поверхности прочных пленок диоксидов. Наиболее широкое практическое применение находит титан из-за его высокой коррозионной стойкости по отношению к кислороду воздуха, морской воде, кислотам, а также из-за его сравнительно малой плотности (4.5 г/см³) и высокой механической прочности. Как сам титан, так и сплавы на его основе очень жаростойки, поэтому его используют как прекрасный конструкционный материал в самолето- и ракетостроении, в строительстве подводных лодок, как материал для изготовления контейнеров. Диоксиды элементов подгруппы титана очень тугоплавки, поэтому их применяют в производстве жароупорных эмалей, лабораторной посуды, тиглей. Диоксид циркония с примесью диоксида гафния является искусственно получаемым прозрачным кристаллом, названным фианитом, отличающимся высоким показателем преломления, высокими твердостью, прочностью и химической стойкостью. Это обусловило его применение в ювелирной промышленности.

Подгруппа ванадия. В подгруппу входят V, Nb и Ta. Ванадий имеет электронную конфигурацию $3d^3 4s^2$, поэтому он может входить в состав соединений в степенях окисления, равных +2, +3, +4 и +5. Для ниобия и тантала наиболее характерной является высшая степень окисления. Как простые вещества ванадий, ниобий и тантал по внешнему виду являются серыми, химически стойкими металлами (из-за образования на их поверхности прочных оксидных пленок) и относятся к тугоплавким материалам. В чистом виде они очень пластичны, ковки, однако малейшие примеси кислорода, азота, водорода и углерода сильно уменьшают их пластичность, зато повышают твердость. Друг с другом или с другими металлами, имеющими сходное с ними электронное строение, ванадий, ниобий и тантал образуют металлические твердые растворы. Ванадий существенно увеличивает прочность, вязкость и износостойкость сталей, ниобий повышает их жаро- и коррозионную стойкость. Благодаря своей прочности, высокой температуре плавления ($2850\text{ }^{\circ}\text{C}$) и химической устойчивости тантал находит широкое применение в производстве нагревательных элементов печей, тиглей для плавки редкоземельных металлов, химических приборов и контейнеров, а также медицинских инструментов. Карбиды ниобия и тантала отличаются очень высокой твердостью, из-за чего из них изготавливают режущий инструмент для металлообрабатывающей промышленности.

Подгруппа хрома. Ее образуют элементы побочной подгруппы VI группы таблицы Д.И. Менделеева хром, молибден и вольфрам. Хром и молибден имеют электронную конфигурацию $d^5 s^1$, а вольфрам $d^4 s^2$, поэтому высшей степенью их окисления является +6. Хром, молибден и вольфрам относятся к высокотвердым, коррозионно-устойчивым и тугоплавким металлам (температуры плавления равны 1920, 2620 и $3370\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно). Хром в химическом отношении достаточно пассивен из-за образования на его поверхности тонкой и прочной пленки оксида. Применяется как добавка к сталям, особенно нержавеющей. Молибден - серебристо-белый металл, используется в основном в производстве

нержавеющих и жаропрочных сталей. Из него изготавливают аноды, сетки, катоды, токов воды, держатели нитей накала в лампах накаливания и в электронных лампах. Вольфрам - самый тугоплавкий металл. Основная область его использования - металлургия специальных инструментальных сталей и сплавов, из которых изготавливаются пилы, фрезы, штампы. Широко используется вольфрам в производстве нитей ламп накаливания, нагревательных элементов высокотемпературных печей. Из соединений вольфрама упомянем карбид вольфрама, который близок по твердости к алмазу, вследствие чего он находит применение в производстве износостойчивых и твердых инструментальных сплавов для изготовления режущих и буровых инструментов.

Подгруппа марганца, в нее входят марганец, технеций и рений. У марганца и рения электронная конфигурация $d^5 s^2$, а у технеция $d^6 s^1$, поэтому их высшей степенью окисления является +7. Наибольшее практическое значение среди них имеет марганец. На воздухе или под действием холодной азотной кислоты он покрывается прочной оксидной пленкой, препятствующей дальнейшему окислению металла. Применяется он в основном в производстве твердых, прочных и коррозионностойких легированных сталей. Технеций устойчив к действию нейтронов, поэтому он применяется как конструкционный материал для атомных реакторов. Рений и его сплавы с вольфрамом и молибденом используются в производстве электровакуумных приборов и электрических ламп, а также термпар для измерения температуры в диапазоне от 0 до 2500°C.

9.4. Элементы побочной подгруппы VIII группы.

Физические и химические свойства железа, роль железа и его сплавов в технике. Свойства кобальта и никеля. Свойства металлов платиновой группы (рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины).

VIII группа включает в себя 3 триады d-элементов. В первую триаду входят железо, кобальт и никель; во вторую - рутений, родий и палладий; в третью - осмий, иридий и платина. Элементы второй и третьей триад иногда

объединяют под одним названием платиновых металлов. Все названные элементы имеют по 2 электрона в наружном слое и по 6 (Fe), 7 (Co) и 8 (Ni) d-электронов на пред внешнем слое. По своим свойствам элементы одной триады ближе друг к другу, чем к элементам двух других триад, поэтому их рассматривают по триадам.

Элементы триады железа очень похожи друг на друга по своим свойствам. Так, они имеют почти одинаковые радиусы атомов (0.126, 0.125 и 0.124 нм, соответственно), близкие температура плавления (1535, 1480 и 1455°C) и кипения (3200, 3185 и 3350 °C), а также плотность (7.9, 8.7 и 8.9 г/см³). Все три элемента демонстрируют в соединениях степени окисления +2 и +3. Железо по распространенности в земной коре находится на 4 месте после кислорода, кремния и алюминия. О его значении для разных видов техники и промышленности говорит тот факт, что его производство более чем на порядок превосходит объемы производства всех остальных металлов. В элементарном состоянии железо - серебристый пластичный металл, хорошо поддающийся ковке, прокатке, вытяжке проволоки, обладающий способностью намагничиваться. На основе железа получают чугун и разные виды конструкционных и инструментальных сталей, сталей с особыми свойствами (нержавеющих, жаростойких, магнитных).

Кобальт - твердый блестящий металл, как и железо, обладающий магнитными свойствами. Его применяют главным образом для получения жаропрочных и жаростойких материалов, изготовления постоянных магнитов, режущего инструмента.

Никель - очень твердый металл серебристого цвета. Обладает высокой коррозионной и химической стойкостью, последняя обусловлена пассивацией никеля - образованием прочной оксидной пленки на поверхности металла. Основное использование никеля - производство различных сплавов.

Платиновые металлы, как и металлы триады железа, демонстрируют большую схожесть свойств (табл. 9.3). Они встречаются в природе в самородном состоянии, являясь довольно редкими металлами. Типичная

степень окисленности в соединениях +4. Они малоактивны в химическом отношении, некоторые из них не растворяются даже в царской водке. Поскольку рутений, родий, осмий, иридий и платина очень тугоплавки, они используются для производства лабораторной посуды, тиглей, лодочек для исследования материалов при высоких температурах. Платина и палладий широко используются как катализаторы в химической промышленности.

Таблица 9.3.

Свойства платиновых металлов

Металл	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Электронная конфигурация	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
Радиус атома, Нм	0.133	0.134	0.138	0.134	0.135	0.138
Температура плавления, °С	2500	1970	1560	2700	2450	1770
Температура кипения, °С	3700	3700	3000	4200	4300	3800
Плотность, г/см	12.2	12.4	11.9	22.5	22.4	21.4

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ IX

Элементы побочных подгрупп Периодической системы элементов.

1. Почему медь, серебро и золото расположены в I группе ПСЭ?
2. Почему цинк, кадмий и ртуть расположены во II группе ПСЭ?
3. Почему скандий, иттрий, лантан и актиний расположены в III группе ПСЭ?
4. В чем отличие лантаноидов и актиноидов от остальных элементов побочной подгруппы III группы ПСЭ?
5. Почему титан, цирконий и гафний расположены в IV группе ПСЭ?
6. Почему ванадий, ниобий и тантал расположены в V группе ПСЭ?
7. Почему хром, молибден и вольфрам расположены в VI группе ПСЭ?
8. Почему марганец, технеций и рений расположены в VII группе ПСЭ?
9. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы I группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?

10. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы II группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
11. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы III группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
12. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы IV группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
13. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы V группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
14. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы VI группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
15. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы VII группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
16. Почему элементы побочной подгруппы VIII группы ПСЭ подразделяются на три триады?
17. В чем отличие марганца, технеция и рения от элементов главной подгруппы VII группы ПСЭ?
18. В чем отличие хрома, молибдена и вольфрама от элементов главной подгруппы VI группы ПСЭ?
19. В чем отличие ванадия, ниобия и тантала от элементов главной подгруппы V группы ПСЭ?
20. Каковы общие свойства элементов побочных подгрупп по сравнению с элементами главных подгрупп ПСЭ?

Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Сколько железа образуется, если в раствор содержащий 15,2 г. сульфата железа (II), опустили 2 г. магниевой стружки?
A. 2,67 B. 2,8 C. 5,6 D. 9,34 E. 4,67
2. Укажите металл, способный взаимодействовать с разбавленной серной кислотой .
A. Cu B. Au C. Ag D. Fe E. Hg
3. Вычислить молярную концентрацию 20 %-ного раствора FeSO_4 , плотность которого 1,21 г/мл.

A. 1,69 B. 1,79 C. 15,9 D. 1,59 E. 16,9

4. С какими из приведенных веществ способен взаимодействовать гидроксид железа (III)?

- A. Гидроксид калия B. Хлорид калия
C. Нитрат калия D. Оксид калия
E. Пероксид калия

5. Укажите практически не осуществимую реакцию?

- A. $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow$ B. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} \rightarrow$
C. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb} \rightarrow$ D. $\text{ZnSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow$
E. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni} \rightarrow$

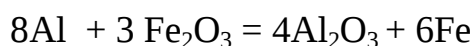
6. Укажите реакции в которых железо играет роль окислителя

- 1) $\text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \dots$ 2) $\text{FeSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \dots$
3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} \dots$ 4) $\text{FeSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{FeCl}_2$
A. 1 и 2 B. 2 и 3 C. 1 и 3 D. 1 и 4 E. 3 и 4

7. Вычислить массу сульфида железа(II), содержащий 0,25 моль серы в своем составе 0,25 моль.

A. 24 B. 22 C. 20 D. 23 E. 21

8. Вычислите величину ΔG для процесса:



$\Delta G(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -740,3 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1582,0 \text{ кДж/моль}$.

- A. 3285 кДж/моль B. -3285 кДж/моль
C. -1542 кДж/моль D. 1542 кДж/моль
E. -5283 кДж/моль

9. В результате реакции между железом массой 22,4 г и хлором объемом 15,68 л (н.у.) получили хлорид железа(III), который растворили в воде массой 500 г. Определить массовую долю FeCl_3 в полученном растворе.

- A. O_2 , HNO_3 , NaNO_2 B. O_2 , H_2O , HNO_3
C. O_2 , H_2 , NaNO_2 D. O_2 , H_2 , HNO_2
E. O_2 , HNO_3 , NaOH

10. Какое вещество и в каком количестве (г.) будет в избытке в результате взаимодействия 28 г. железа с 12,8 г. серы?

А. 3,2 S В. 2,8 Fe С. 2,8 S D. 5,6 S Е. 5,6 Fe

11. Сколько неспаренных электронов у иона Co^{3+} ($Z_{\text{Co}}=27$)

А.2 В.5 С.3 D.4 Е.1

12. Укажите электронную конфигурацию элемента с порядковым номером 28.

А... $4s^23d^8$ В... $4s^23d^7$ С... $3d^84s^1$ D... $3d^64s^2$ Е... $3d^54s^1$

13. Никелевые пластинки опущены в водные растворы следующих солей: а) MgSO_4 , б) NaCl , в) CuSO_4 , г) AlCl_3 , д) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. С какими из них она будет реагировать?

А. а, г; В. а, в; С. в, д; D. б, д. Е. а, д

14. Какой объём хлора ($t^\circ = 27^\circ\text{C}$, $P = 96,5$ кПа) необходим для окисления 2,79 г гидроксида никеля(II) в щелочной среде?

А .0,388 л; В. 0,188 л; С. 0,588 л; D. 0,788 л. Е. 0,988 л.

15. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению

$\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите э.д.с. этого элемента, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ г-ион/л, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ г-ион/л.

А 0,066 В; В 0,166 В; С. 0,266 В;

D. 0,366 В; Е. 0,466 В.

16. Сколько металлического никеля 98,6%-ной чистоты было растворено в азотной кислоте плотностью 1,2 г/мл, если её было израсходовано 120 мл?

А 16,4 г; В 14,4 г; С. 14,6 г;

D. 12,4 г. Е. 12,8 г.

ГЛАВА X. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.

10.1. Положение металлов в Периодической системе элементов, их физические и химические свойства. Металлы главных и побочных подгрупп.

Изучая групповые свойства элементов главных подгрупп IV и V групп ПСЭ, мы отмечали, что с ростом атомного номера неметаллический характер элементов убывает, а металлический характер - возрастает. Между тем есть большое число элементов (примерно 4/5 от общего их числа), которые бесспорно относятся к металлам (табл. 10.1). Разумеется, это разграничение носит до некоторой степени условный характер. Некоторые элементы меньше проявляют металлические свойства и потому называются полуметаллами, к их числу относятся В, Si, Ge, As, Sb, Se, Te (табл. 10.1). Существуют элементы, только некоторые аллотропные модификации которых могут быть отнесены к группе полуметаллов. Так, серая сурьма кристаллизуется в алмазной решетке и является полуметаллом, однако при температурах выше $+13^{\circ}\text{C}$ она превращается в белую, относящуюся к неметаллам. Далее, белый и красный фосфор принадлежат к неметаллическим модификациям, тогда как черный фосфор обладает свойствами полуметалла. Можно сформулировать общее правило:

Металлический характер элементов растет в главных подгруппах сверху вниз, а в периодах - справа налево. Все элементы побочных групп, а также лантаниды и актиниды являются металлами.

В главных подгруппах ПСЭ металлы располагаются слева от элементов В, Si, Ge, Sb, At (см. табл.10.1), справа от элементов В, Р, Se, Те, Ро находятся неметаллы (см. табл. 10.1), а элементы Р и Se занимают промежуточное положение между неметаллами и полуметаллами (см. табл. 10.1, раздвоенные клетки).

Для металлов характерны электронные конфигурации атомов с небольшим количеством электронов на внешних слоях. Значения энергии ионизации металлов сравнительно низки (<10 эВ), поэтому из них легко образуются положительно заряженные ионы. Если неметаллы сильно

различаются по своим свойствам, то металлы имеют много общего. За исключением ртути все металлы при комнатной температуре являются твердыми веществами, однако и в жидком состоянии они сохраняют металлические свойства, утрачивая их только при испарении.

Таблица 10.1.

Классификация элементов главных подгрупп.

Li	Be	B	C	N		O	F
Na	Mg	Al	Si	P	P	S	Cl
R	Ca	Ga	Ge	As		Se	Se
Rb	Sr	In	Sn	Sb		Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi		Po	At

К типичным свойствам металлов относятся:

- 1) металлический блеск и непрозрачность;
- 2) пластичность, т. е. способность деформироваться при обычных и повышенных температурах без механического разрушения;
- 3) высокая электрическая проводимость ($>10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) и хорошая теплопроводность (ответственность за них несет “электронный газ”, которые уменьшаются с ростом температуры, тогда как у полуметаллов - растут).

У металлов главных и побочных подгрупп наблюдаются характерные различия. Так, у атомов металлов главных подгрупп в образовании химических связей участвуют только s- и p-электроны, а d-электроны либо отсутствуют вовсе, либо имеются только в заполненных внутренних оболочках. По этой причине металлы главных подгрупп встречаются преимущественно в одной-единственной степени окисления, и их ионы имеют электронную конфигурацию благородных газов. Практически все такие металлы относятся к разряду неблагородных металлов.

У атомов металлов побочных подгрупп электронами заполняются внутренние d-орбитали предыдущего слоя (такие металлы называются переходными). Поэтому, кроме s-электронов внешних оболочек, валентными

электронами могут быть также d-электроны. Большинство переходных металлов имеют незаполненные d-оболочки. Ионы таких металлов окрашивают вещества, в которые они вводятся. Типичные благородные металлы находятся среди металлов побочных подгрупп.

Независимо от того, к главным или побочным подгруппам принадлежат металлы, все они характеризуются легкостью в отдаче электронов, т. е. способностью образовывать положительно заряженные ионы. Поэтому в свободном состоянии металлы являются восстановителями. В отличие от этого, как мы видели, неметаллы могут быть как окислителями, так и восстановителями, поскольку они могут не только принимать, но и отдавать электроны. Это определяется тем, с какими другими атомами они образуют химические соединения.

10.2. Структура и природа (происхождение) энергетических зон (валентной зоны, зоны проводимости и запрещенной зоны) в металлах. Модель металлической связи. Электронный газ. Особенности энергетической (зонной) структуры диэлектриков и полупроводников.

А теперь рассмотрим электронное строение металлов. Это важно для понимания причин высокой электро- и теплопроводности, которые определяются электронами. Способность металлов проводить ток может быть объяснена лишь в предположении о наличии в металле «свободных» электронов, которые могут перемещаться по всему кристаллу при приложении к нему электрического поля.

Представим себе два одноэлектронных атома, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Пусть каждый электрон обладает определенной энергией. При сближении атомов появляется возможность обмена электронами, что выражается в появлении двух различных энергетических состояний вместо двух состояний с одинаковой энергией. С увеличением числа атомов растет число уровней, которые принадлежат уже не отдельным атомам, а всей их совокупности.

В случае щелочных металлов непрерывная энергетическая зона создается s-электронами и имеет N уровней. Заполнение этих уровней

осуществляется за счет электронов внешнего слоя. Поскольку, однако, на N уровнях по принципу Паули в пределе может разместиться $2N$ электронов, а имеется только N , можно считать, что заполненной окажется только половина s -зоны. Верхняя, незаполненная часть зоны образует так называемую зону проводимости, а нижняя часть зоны, заполненная электронами, - валентную зону (закрашено). Попав в зону проводимости, электрон может перемещаться по кристаллу на макроскопические расстояния.

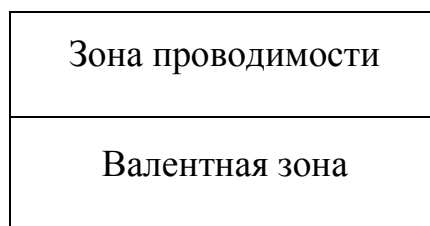


Рис.10.1. Схема энергетических зон щелочного металла

Для щелочно-земельных элементов ситуация несколько сложнее, чем для щелочных. Дело в том, что s -зона оказывается полностью занятой электронами, поскольку у N атомов имеется $2N$ s -электрона. Тем не менее и в этом случае имеется зона проводимости, возникающая за счет взаимодействия p -орбиталей. S -и p -зоны перекрываются, что и обеспечивает высокую электропроводность. Перевод электронов с занятых орбиталей валентной зоны на пустые орбитали зоны проводимости осуществляется не только под действием электрического поля, но при нагревании кристалла. Поэтому электроны, перемещаясь по кристаллу, переносят тепло из одной его части к другим. Металлы в твердом состоянии являются кристаллами. В самом XX века Друде и Лоренц развили модель металлической связи. По их представлениям, в узлах кристаллической решетки располагаются положительно заряженные катионы металлов, а электроны свободно движутся по всему объему кристалла, образуя так называемый электронный газ. В отличие от случаев всех других типов связи электроны в металлах принадлежат не отдельным атомам, а всему кристаллу. В кристалле алюминия, например, ионы Al^{3+} занимают только порядка 18% общего

объема, тогда как около 82% объема приходится на электронный газ. Пользуясь моделью металлической связи, можно, по крайней мере качественно, объяснить многие свойства металлов. Так, при смещении одних слоев металлического кристалла относительно других имеет место пространственное перераспределение электронного газа и катионов металла, однако металлическая связь сохраняется, поскольку она обеспечивается силами электростатического притяжения между катионами металлов и электронным газом. Этим объясняется высокая пластичность металлов. В случае же ионного кристалла сдвиг одного слоя относительно другого приводит к механическому разрушению кристалла. Это происходит поэтому, что если в исходном состоянии катионы и анионы в ионном кристалле чередуются друг с другом во всех направлениях так, что у любого катиона ближайшими соседями являются анионы, а у анионов- катионы, то в результате сдвига слоев у катионов ближайшими соседями становятся катионы, а у анионов- анионы. Это вызывает появление сил электростатического отталкивания и- как следствие-разрушение ионного кристалла. Кристаллы неметаллов тоже имеют энергетические зоны, однако валентная зона оказывается отделенной от зоны проводимости значительным промежутком ΔE , называемым запрещенной зоной (рис. 10.2. а)

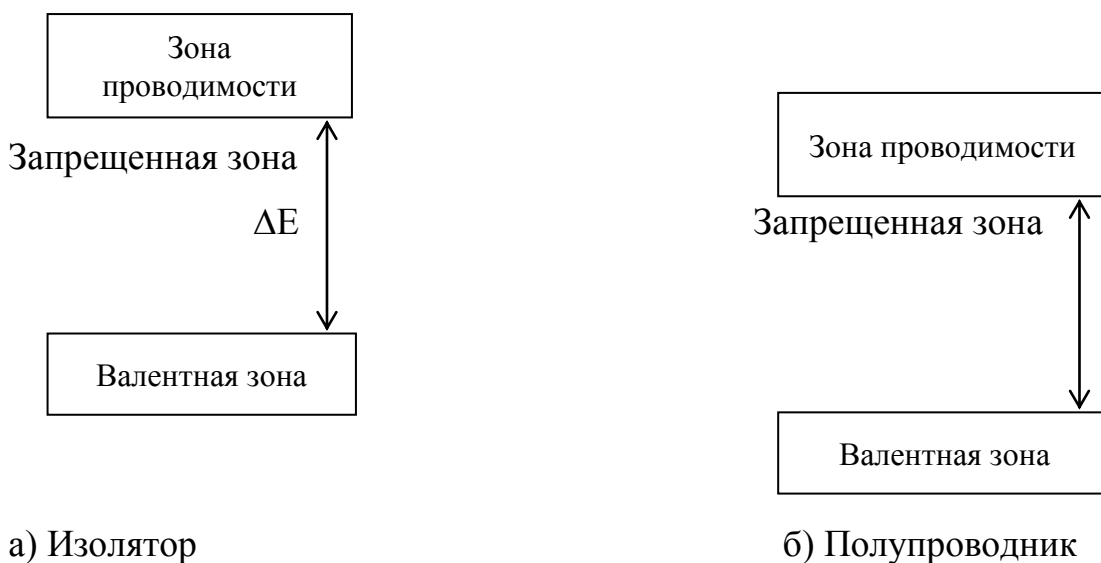


Рис.10.2. Энергетические зоны в изоляторе (а) и полупроводнике (б).

С наличием запрещенной зоны связана прозрачность кристаллов в определенном спектральном диапазоне. Энергии тепловых колебаний

обычно не достаточно, чтобы перевести электроны из валентной зоны в зону проводимости, поэтому такие кристаллы являются изоляторами (диэлектриками) и характеризуются низкой теплопроводностью. Промежуточное положение между металлами и диэлектриками занимают полупроводники, у которых ширина запрещенной зоны сравнительно невелика. Это дает возможность переводить электроны в зону проводимости под действием света или нагревания. При этом возникают фото-и термостимулированная проводимость.

10.3. Типы плотнейшей упаковки атомов и основные кристаллические структуры. Кристаллическое строение металлов, поликристаллы и монокристаллы.

Силы электростатического взаимодействия между катионами металлов и электронным газом не являются направленными, что приводит к плотнейшей упаковке атомов в кристаллах металлов. При такой упаковке в зависимости от размеров атомов возможна реализация 3-х типов кристаллических структур при кристаллизации металлов из их расплавов. Чтобы легче было понять происхождение трех типов структур, рассмотрим рис.10.3, представив атомы металла жесткими шарами.

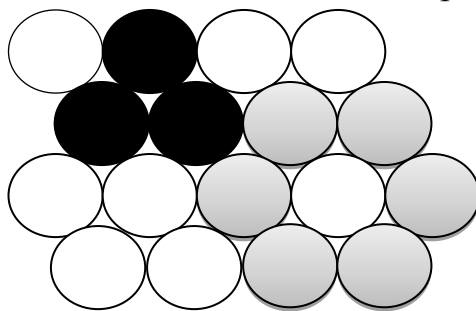


Рис. 10.3. Модель плотнейшей упаковки шаров (атомов) в слое.

При плотнейшей упаковке атомы одного слоя образуют правильные треугольники (темные шары на рис.10.3) и шестиугольники (серые шары на рис.10.3.). Чтобы обеспечить плотнейшую упаковку всей структуры при размещении второго слоя, его шары следует размещать в ямки, образуемые тремя соседними атомами первого слоя (обозначим его символом А). При этом возможны 2 типа ямок, а, следовательно, и 2 варианта расположения атомов второго слоя (обозначим его символом В) над атомами слоя первого.

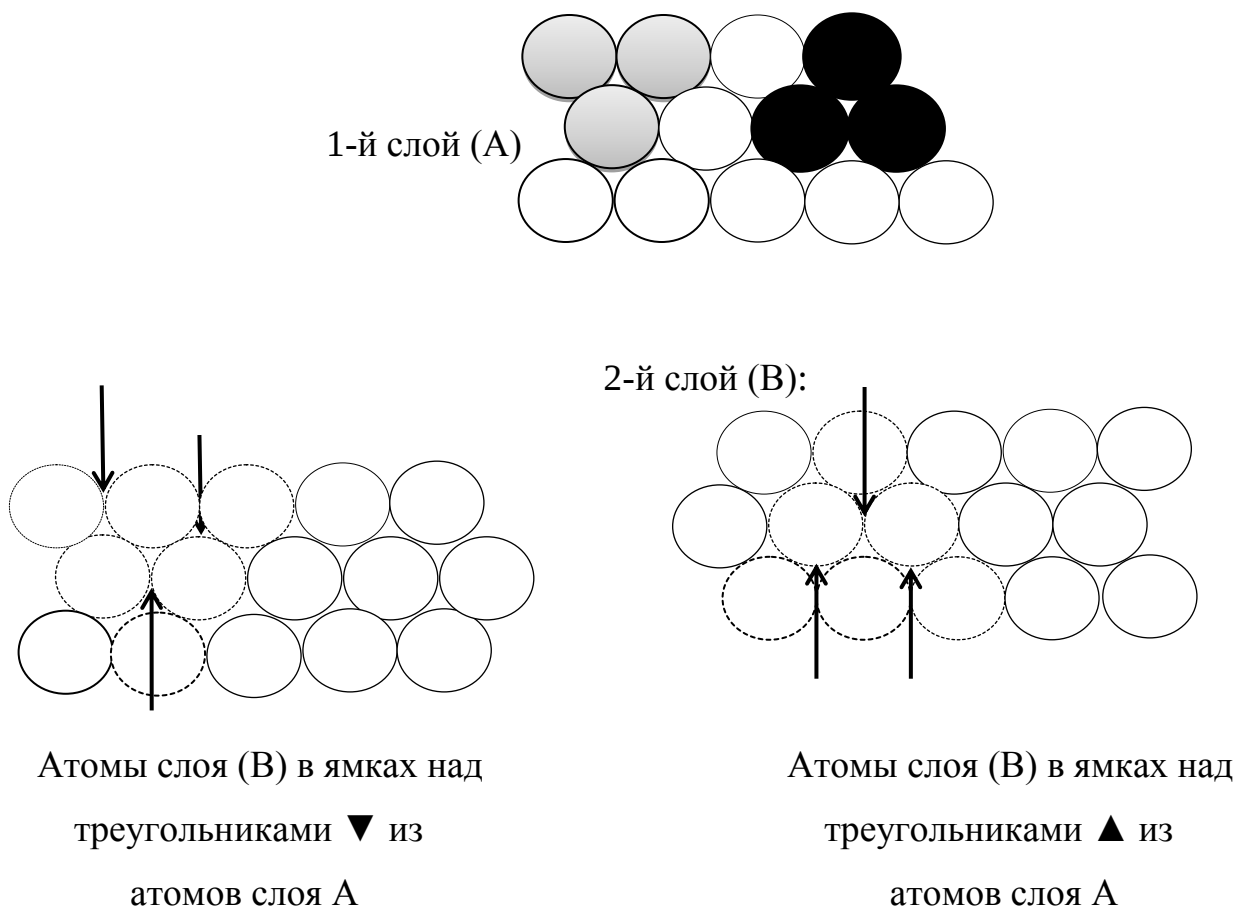


Рис.10.4. Схема расположения атомов первого и второго слоев при их плотнейшей упаковке.

Один тип ямок образуют атомы, расположенные друг относительно друга в форме поставленного на вершину треугольника (серые шары на рис.10.4.), а другой тип ямок-в форме треугольника, стоящего на основании (темные шары на рис. 10.4.). В зависимости от того, какие позиции занимают атомы второго слоя, возникают различные варианты следования слоев в кристаллической структуре (рис. 10.4.). Как видно из этого рисунка, атомы второго слоя действительно занимают разные положения (показаны стрелочками на рис. 10.4.). Однако для каждого порядка расположения шаров второго слоя опять возникает по 2 возможности расположения шаров третьего слоя. В одном случае 3-й слой отличается от одного и до двух слоев (обозначим расположение атомов 3-го слоя в этом случае символом С, тогда очередность следования слоев будет АВСА), а во втором случае он повторяет слой А (т.е. очередность следования слоев будет АВ АВ).

Для случая следования слоев в порядке АВАВ возникает плотнейшая гексагональная упаковка, при которой координационное число каждого атома равно 12 (в ней кристаллизуются Be, Zn, Cd редкие металлы). Если слои следуют в порядке ABCABC, то имеет место кубическая упаковка атомов. Она встречается в двух модификациях: с гранецентрированной элементарной ячейкой (Fe, Al, Pb, Ni, Cu, благородные металлы) и с объемно-центрированной элементарной ячейкой (Cr, V, W, Mo,...). Элементарная ячейка в первом случае похожа на кубик, в вершинах которого и в центрах всех граней располагаются атомы, координационное число каждого из которых равно 12. Во втором случае элементарная ячейка напоминает кубик, вершины которого и центр заняты атомами с координационным числом, равным 8. Примерно на 15% дальше располагаются атомы, расположенные в центрах соседних элементарных ячеек. Таким образом, общее число соседей у каждого атома равно 14. Наименее плотной упаковкой атомов характеризуется объемно-центрированная кубическая решетка, степень заполнения объема которой равна 68%, тогда как у гранецентрированной кубической и гексагональной решеток эта величина достигает 74%. При охлаждении расплава металла процесс кристаллизации начинается сразу во многих точках. Увеличиваясь в размерах, отдельные кристаллы мешают друг расти, поэтому внешняя форма каждого из них отличается, как правило, от формы правильных кристаллов. Такие отдельные кристаллы называются кристаллитами или зернами, а получаемая структура - поликристаллической. Для некоторых научных или технических применений специально выращивают монокристаллы, т.е. блоки металла, представляющие собой один кристалл. Как правило, получение монокристаллов - очень долгое и дорогостоящее дело.

Свойства металлических кристаллов очень зависят от наличия в них дефектов, к числу важнейших из них относятся вакансии (отсутствие катиона в узле) и примеси.

10.4.Растворимость металлов друг в друге в расплавленном и твердом состояниях. Классификация сплавов. Диаграммы состояния Металлических сплавов, эвтектика. Металлические стекла.

Кроме собственно металлов, огромную роль в быту, в науке и технике играют сплавы металлов друг с другом либо с неметаллами. В расплавленном состоянии большинство металлов хорошо растворяются друг в друге с образованием однородного жидкого сплава. При охлаждении расплава, однако, различные металлы ведут себя по разному. При этом можно выделить несколько типичных вариантов поведения расплавов при их застывании.

1. При охлаждении расплава растворимость металлов друг в друге сохраняется, поэтому в результате охлаждения образуются однородные кристаллы сложного состава, именуемые твердыми растворами.
2. Сплавляемые металлы могут образовывать химические соединения определенного состава.
3. Металлы хорошо растворяются друг в друге в жидком состоянии, но в твердом состоянии их растворимость низка и они образуют так называемую эвтектику.
4. В твердом состоянии металлы не растворяются друг в друге, при охлаждении образуется механическая смесь кристаллов сплавляемых металлов.

Рассмотрим причины хорошей и плохой растворимости металлов друг в друге. Из-за наполненности энергетических зон атомы металлов могут принимать некоторое число добавочных электронов, приносимых атомами других металлов, без изменения структуры и металлических свойств кристалла. Так, атомы серебра имеют по одному валентному s -электрону (конфигурация s^1). Электронная концентрация (отношение общего числа валентных электронов к общему числу атомов в кристалле) равна 1. В то же время было установлено, что электронная концентрация может быть повышена до 1.4 за счет приносимых электронов других атомов. Этому условию отвечают твердые растворы серебра с кадмием (до 40 молярных

долей Cd, имеющего электронную конфигурацию s^2), с индием (до 20 молярных долей In, электронная конфигурация которого $s^2 p^1$) с оловом (до 13.3 молярных долей Sn, имеющего электронную конфигурацию $s p$), с сурьмой (до 10 молярных долей Sb с электронной конфигурацией $s p$).

Из приведенного примера следует, что по мере увеличения числа валентных электронов у металла его растворимость в серебре падает. Если же взять золото, имеющее, как и серебро, один валентный s -электрон, то из-за совпадения электронных конфигураций золото растворяется в серебре в любых соотношениях. Кроме электронной конфигурации, важным условием образования однородных твердых растворов является близость атомных радиусов. В качестве примера влияния этих двух факторов на растворимость металлов приведем данные по растворимости ряда металлов в никеле, имеющем электронную конфигурацию $d^8 s^2$ и радиус атома, равный 0.124 нм. (табл. 6.2). Как следует из этой таблицы, Ni, Co, Fe и Mn, имеющие как близкие электронные конфигурации (химические свойства), так и размеры, создают друг с другом твердые растворы в любых соотношениях. В отличие от этого атомы металлов Cr, V и Ti отличаются от атомов Ni и по химическим свойствам, и по размерам, поэтому демонстрируют меньшую растворимость в никеле.

Таблица 10.2

Растворимость металлов в никеле

Металл	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	ua
электронная конфигурация	$d^7 s^2$	$d^6 s^2$	$d^5 s$	$d^5 s^2$	$d^3 s^2$	$d^2 s^2$	$d^1 s^2$	s^2
Радиус атома, нм	0.125	0.126	0.130	0.127	0.134	0.146	0.164	0.197
Растворимость, %	100	100	100	50	43	15	5	0

Для понимания закономерностей поведения расплавов смесей металлов при их охлаждении целесообразно ознакомиться с понятием диаграмма состояния, которое описывает систему при разных температурах. Если выбрать систему из двух металлов в разных количественных соотношениях и исследовать зависимость температуры плавления от состава, то можно получить диаграмму, подобную таковой для сплавов свинца и сурьмы. По закону Рауля, присутствие другого металла понижает температуру начала кристаллизации основного металла из расплава. Потому в рассматриваемом случае при правильном подборе исходных концентраций компонентов сплава можно обеспечить их одновременную кристаллизацию при температуре, которая ниже температур кристаллизации каждого из компонентов. Так, сплав состава 13%Sb*87%Pb кристаллизуется при температуре 246°C, тогда как чистая сурьма кристаллизуется при 631°C, а чистый свинец - при 327°C. Такой состав сплава называется эвтектическим, а сплав - эвтектическим или эвтектикой (эвтектикос по гречески означает хорошо плавящийся). При неправильном выборе состава сплав будет представлять собой механическую смесь эвтектики с сурьмой или со свинцом в зависимости от соотношения исходных концентраций компонентов. Следует отметить, что металлы можно получать не только в традиционном кристаллическом, но и в стеклообразном состоянии. И если для кристаллических металлов характерно упорядоченное расположение атомов в решетке друг относительно друга, то металлы в стеклообразном состоянии характеризуются неупорядоченностью своей структуры (таким же свойством обладают обычные прозрачные стекла по сравнению с кристаллами, что и обусловило столь необычное название «металлические стекла»). Получать металлические стекла удастся при сверхбыстром (со скоростью в десятки тысяч градусов в секунду) охлаждении металлических расплавов. Металлические стекла зачастую превосходят металлы в кристаллическом состоянии по многим функциональным свойствам. Их производят в виде фольги или проволоки.

10.5. Коррозия металлов, ее классификация и способы борьбы с ней.

Процесс самопроизвольного разрушения металлов и их сплавов под действием окружающей среды называется коррозией.

Разрушение металла сводится к его окислению в ходе окислительно-восстановительных реакций.

Различают химическую (газовую жидкостную) и электрохимическую коррозию. Под химической коррозией понимают окислительно-восстановительные реакции металла или сплава с газами - кислородом, V хлором, сернистым газом (SO_2). Результатом химической коррозии является образование оксидов, сульфидов, хлоридов на поверхности металла. Эффективность химической коррозии сильно возрастает с температурой, что особенно важно для внутренних поверхностей автомобильных и ракетных двигателей, стенки которых могут нагреваться до температур, превышающих $1000\text{ }^{\circ}C$. К основным методам борьбы с химической коррозией металлов относятся:

- использование жаростойких металлов и сплавов;
- замена металлических деталей двигателей их аналогами, изготовленными из керамики, коррозионная стойкость которой намного выше таковой металлов;
- нанесение методами гальванотехники тонких слоев из других металлов (хрома, никеля, цинка, кадмия, олова, алюминия) на поверхность защищаемых металлов. Нанесенные металлы мгновенно покрываются весьма прочной оксидной пленкой, препятствующей взаимодействию поверхности защищаемого металла с окружающей средой.

Электрохимическая коррозия металлов обусловлена электрохимическими реакциями на поверхности металла, находящегося в контакте с раствором электролита. Она охватывает случаи коррозии металла во влажной атмосфере, в грунте, под водой. В результате окисления металла на его поверхности может образоваться, например, ржавчина, сам металл в виде ионов может переходить *в раствор. Окислителями чаще всего выступают растворенный в воде кислород и ионы водорода H^+ ,

возникающие при диссоциации молекул воды. Концентрация последних может сильно возрастать, если в воде окажутся растворенными газы, являющиеся ангидридами кислот, такие, как углекислый и сернистый газы. Скорость электрохимической коррозии при этом зависит от наличия царапин, неровностей, щелей, шероховатостей на поверхности металла, поскольку они облегчают конденсацию влаги, реакция которой с названными газами способствует образованию раствора кислот. Разрушение металла под действием кислорода или ионов водорода значительно усиливается, если в основном металле содержатся примеси других, менее активных металлов, поскольку в этом случае возникает гальваническая пара, в которой разрушению подвергается более активный металл. Аналогичная пара возникает при контакте двух металлов в водной среде, во влажном воздухе или в грунте. К методам борьбы с электрохимической коррозией

относятся:

- использование чистых металлов без примесей менее активных металлов;
- применение химически стойких сплавов (например, нержавеющей, стали);
- полировка поверхностей металлических изделий;
- нанесение на поверхность металлических изделий краски, лака, смазки, защитных покрытий;
- присоединение к защищаемому металлу другого, более активного металла.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ГЛАВЕ X

Общие свойства металлов и сплавов.

1. Методом электронного баланса составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, и укажите стехиометрический коэффициент H_2O .
2. Составьте сокращенное ионное уравнение взаимодействия нитрата свинца и иодидом калия. Назовите соль, выпадающую в осадок.

3. Составить схему превращений:



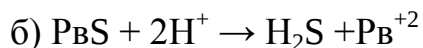
4. Получение металлического свинца в промышленности идёт по схеме: $\text{PbS} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}$. Написать уравнения соответствующих реакций. Вычислить, сколько свинца можно получить из 50 т руды, содержащей 98 % PbS .

5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей, указать реакцию среды: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б) SnCl_2 ; в) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

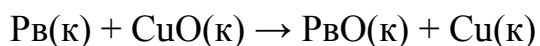
6. Олово получают восстановлением оловянной руды, содержащей SnO_2 , углём по схеме: $\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$. Сколько тонн металлического олова можно получить из 10 тонн руды, содержащей 92 % SnO_2 ?

7. Массовая доля углерода в угле 95 %. Рассчитать массу этого угля, которая потребуется для восстановления до металла 54 г оксида олова(II). Углерод окисляется до оксида углерода(II).

8. Подберите вещества, взаимодействие между которыми в водных растворах выражается следующим сокращённым ионным уравнением: а) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow$



9. Рассчитайте значение $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$ и установите, в каком направлении реакция может протекать самопроизвольно



10. Сколько миллилитров 32%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,35$ г/мл) потребуется для растворения кремния, полученного при прокаливании 12 г магния и 12 г оксида кремния(IV)?

11. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух свинцовых электродов, опущенных в 0,001 моль/л и 1 моль/л растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Вычислите ЭДС данного элемента.

12. Определите ЭДС золото-оловянного гальванического элемента при стандартных условиях ($C_{\text{Au}^{3+}} = C_{\text{Sn}^{2+}} = 1$ моль/л).

13. Определите активность ионов свинца в растворе PbSO_4 при 298 К.

14. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось 4,48 л. хлора (н.у.). Найти массу выделившегося на катоде олова.

15. Закончить уравнение реакции и записать его в ионно – молекулярном виде (в ответе указать сумму коэффициентов в сокращенном ионно – молекулярном уравнении): $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
16. Какой процесс протекает при электролизе водного раствора хлорида олова (II) на оловянном аноде?
17. Вычислите э.д.с. алюминий - свинцового гальванического элемента при стандартных условиях.
18. Среди данных металлов Fe, Ca, Pb, Al, Cu, укажите порядок расположения свинца в ряду по мере возрастания восстановительных свойств.
19. Составьте схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитайте э.д.с. этого элемента.
20. Сколько граммов едкого натрия потребуется для получения 67,2 л (н.у) водорода по следующей реакции



Варианты вопросов для контрольного тестирования

1. Какой металл получают только электролизом?
- A. Cu B. Cr C. Al D. Fe E. Ag
2. Вычислить теплоту образования Al_2O_3 , если при взаимодействии $1,8 \cdot 10^{-2}$ кг. Al с кислородом выделилось 558,33 кДж тепла.
- A. 1574 кДж/моль B. 2332 кДж/моль C. 4664 кДж/моль
D. 9328 кДж/моль E. 11992 кДж/моль
3. Определить массовую долю алюминия в сплаве, если при взаимодействии 15 г. сплава меди и алюминия с соляной кислотой выделилось 5,6 л. водорода.
- A. 0,20 B. 0,30 C. 0,15 D. 0,90 E. 0,45
14. При сгорании 18 г алюминия выделилось 558 кДж тепла. Вычислите тепловой эффект образования оксида алюминия.
- A. 3348 кДж B. 1674 кДж
C. 2511 кДж D. 5022 кДж E. 1004,4 кДж

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Глинка К Я. Общая химия. - Л: Химия, 1983. - 704 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия: Учебники для технических направлений и специальностей вузов. 2-е изд. - Москва: Высшая школа, 2000. -558 с.
3. Гольфман М.К., Юсратов В.П. Химия. Серия "Учебники для вузов, специальная литература". С.-Петербург: Лань, 2000. -480 с.
4. Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. 2-е изд., испр. и доп. - Серия "Учебники для вузов, специальная литература". С.-Петербург: Лань, 2000.-288 с.
5. Слета Л. А. Химия: Справочник. Москва: Фолио, 2000. - 496 с.
6. Киреев В. А. Курс физической химии Москва: Химия, 1975. -776 с.
7. Слейбо У., Персоне Т. Общая химия. Перевод с английского - Москва: Мир, 1979. - 654 с.
8. Riedel E. Allgemeine und anorganische Chemie. Berlin - New York: 1999. -385 S.
9. Christen H. Я Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Aarau - Frankfort am Mein - Salzburg: 1999. - 730 p.
10. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов / Под ред. В. А. Рабиновича иХ. М. Рубиной Л: Химия, 1985.-264 с.
11. Михилев Л. А., ПассеШ П. Ф., Федотова М. И. Задачи и упражнения по неорганической химии - С.-Петербург: Химия. 1997. - 208 с.

ГЛОССАРИЙ

Аллотропия - способность того или иного элемента существовать в виде различных простых веществ, отличающихся по строению и свойствам

Ангидрид кислоты - оксид неметалла, который при взаимодействии с водой, образует кислоту

Анион - отрицательно заряженный ион

Амфотерность - способность некоторых веществ в зависимости от условий проявлять кислотные или основные свойства.

Атом - наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Атомы входят в состав простых и сложных веществ.

Атомная орбиталь - пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.

Атомно-молекулярное учение - первое учение о строении вещества

Бертоллиды - вещества переменного состава.

Валентность - свойство атомов данного элемента присоединять определенное число атомов других элементов с образованием химических связей.

Взаимодействие дисперсионное - взаимодействие, обусловленное взаимодействием между двумя неполярными молекулами.

Взаимодействие индукционное - взаимодействие, осуществляемое взаимодействием между полярной и неполярной молекулами.

Взаимодействие ориентационное - взаимодействие, сопоставляемое взаимодействием между полярными молекулами

Вещество - то, из чего состоят физические тела.

Водородная связь - связь, возникающая между молекулами, в состав которых входит атом водорода, связанный с атомами наиболее электроотрицательных элементов: фтора, кислорода, азота, реже хлора или серы.

Водородный показатель pH - величина, характеризующая концентрацию ионов водорода и кислотность среды. Это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода $pH = -\lg[H^+]$.

Внутримолекулярные окислительно - восстановительные реакции - реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле, являются атомами разных элементов

Выход реакции - отношение реальной массы продукта (гр) к теоретически возможной (гр), выраженное в долях единицы или в процентах

Гетерогенные смеси - смеси, в которых компоненты разделяются границей раздела

Гибридизация - процесс смешения атомных орбиталей (электронных облаков) различного типа (например, s и p - орбиталей), приводящий к их выравниванию по форме и энергии

Гидроксиды - сложные вещества, образующие при диссоциации одну или несколько гидроксильных групп и ион металла (или ион аммония)

Гидролиз солей - процесс обменного взаимодействия ионов растворенной соли с водой, приводящий к образованию малодиссоциируемых продуктов и сопровождающийся изменением pH среды раствора

Главное квантовое число - характеризует общую энергию электрона в атоме, определяет энергетический уровень электрона (период), удаленность его от ядра и размеры электронных облаков

Гомогенные смеси - смеси, в которых между компонентами нет границы раздела

Графическая формула - отражает порядок соединения частиц, т.е. связи между ними, но не дает представления об их пространственном расположении

Группа - вертикальные столбцы элементов (обозначены римскими цифрами) с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы.

Дальтониды - вещества постоянного состава

Жёсткость воды - совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+}

Закон Авогадро - в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул

Закон Бойля-Мариотта - при постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объёму газа

Закон Гей-Люссака - при постоянном давлении объём газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре

Закон Гесса - тепловой эффект химической реакции или физике - химического процесса не зависит от пути перехода из начального состояния системы в конечное состояние, а определяется только природой и состоянием исходных и конечных веществ

Закон действующих масс - скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам

Закон кратных отношений - если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходится такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа

Закон периодический Д.И.Менделеева - свойства химических элементов, так же как и их соединений, находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов

Закон постоянства состава - каждое чистое вещество независимо от места нахождения и способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав

Закон разбавления Оствальда - с разбавлением раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается

Закон сохранения массы веществ - общая масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции

Закон Шарли - при постоянном объёме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре

Закон эквивалентов - вещества, вступают в реакции, согласно их эквивалентам

Закон электролиза - масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита и эквивалента соответствующих веществ

Изобары - разновидности атомов, имеющие одинаковые массовые числа, но разные заряды ядер

Изотоны - разновидности атомов, имеющие одинаковое число нейтронов

Изотопы - разновидности атомов одного и того же элемента, обладающие одинаковыми зарядами (т.е. одинаковым числом протонов), но с разным числом нейтронов в ядре

Ингибитор - вещество, замедляющее скорость химической реакции, которое после её протекания остаётся химически неизменным

Индикаторы - вещества, меняющие свою окраску в зависимости от среды раствора

Ионная связь - химическая связь между ионами, обуславливаемая за счёт сил электростатического притяжения

Ионы - электрически заряженные частицы

Катализ - процесс, протекающий в присутствии катализатора

Катализатор - вещество, которое в незначительных количествах существенно увеличивает скорость химической реакции, не изменяя после её окончания своего химического состава и количества

Катион - положительно заряженный ион

Кислотные свойства - свойства веществ, характерные для кислот

Кислоты - сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка

Ковкость - свойство металлов деформироваться без трещин под влиянием сжатия при температуре ниже температуры плавления металла

Комплексные соединения - соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся сложные комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию как в растворе, так и в узлах кристаллической решётки

Константа диссоциации - отношение произведения равновесных концентраций ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам к концентрации недиссоциированных молекул

Коррозия - процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов под действием внешней среды

Кристаллогидраты - вещества, содержащие в своём составе молекулы воды

Магнитное квантовое число - характеризует направление орбиталей (электронных облаков) в пространстве

Массовая доля элемента - показывает, какую часть составляет масса одного элемента от всей массы вещества. Может быть выражена в процентах

Металлическая связь - связь в металлах или сплавах, обусловленная взаимодействием относительно свободных электронов в узлах кристаллической решётки

Металличность - способность атомов химического элемента отдавать электроны

Метод полуреакции - или ионно-электронный метод, основанный на составлении ионных уравнений для процессов окисления-восстановления с последующим их суммированием в общее уравнение

Метод электронного баланса - число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем

Молекула - мельчайшая физически неделимая частица вещества, обладающая определённой массой и всеми химическими свойствами этого вещества и способная к самостоятельному существованию

Моль - количество вещества, содержащее число частиц (атомов, молекул, ионов), равное числу атомов в 0,012 кг углерода, состоящего только из изотопа С

Мольная доля - отношение растворённого вещества (или растворителя) к сумме количеств веществ, находящихся в растворе вещества, находящегося на 1 кг растворителя

Молярная концентрация, или молярность - количество растворённого вещества (в молях), содержащееся в 1 л раствора

Молярная масса вещества - величина, равная отношению массы вещества к его количеству

Насыщенный раствор - раствор, находящийся в равновесии с растворённым веществом и содержащий максимально возможное для данных условий количество этого вещества

Нейтрон - элементарная нейтральная частица

Неметалличность - способность атомов химического элемента присоединять электроны

Неорганическая химия - изучает химические элементы и образуемые ими простые и сложные неорганические (минеральные) вещества, их свойства и превращения

Неэлектролиты - вещества, которые при растворении в воде или расплавлении не распадаются на ионы и не проводят электрический ток.

Окисление - процесс отдачи электронов атомов, молекулой или ионом, при этом степень окисления повышается

Окислитель - вещество, принимающее электроны в процессе восстановления

Оксиды - сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления (-2)

Оксиды амфотерные - оксиды металлов со степенями окисления (+3) и (+4), а также в виде исключения его со степенями окисления (+2) - ZnO, PbO, SnO₂, CdO

Оксиды кислотные - оксиды, которым соответствуют кислоты; образованы неметаллами и металлами, проявляющими высокие степени окисления

Оксиды солеобразующие, или безразличные - оксиды, которые не образуют солей при взаимодействии с кислотами и основаниями

Оксиды основные - оксиды типичных металлов и металлических элементов в низкой степени окисления (+1) и (+2)

Относительная атомная масса - величина, показывающая во сколько раз масса молекулы вещества больше 1/12 массы атома углерода

Относительная плотность газа - отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа, взятого при тех же условиях

Период - горизонтальный ряд элементов, начиная от щелочного металла до инертного газа, атомы которых имеют одинаковое число энергетических уровней, равное номеру периода

Пероксиды - бинарные соединения, содержащие кислород в степени окисления (-1)

Пластичность - свойство металлов деформироваться без трещин под действием определенной нагрузки при обычной и повышенной температура

Побочное квантовое число, или орбитальное, или азимутальное - характеризует энергетические подуровни и обозначает форму электронных облаков

Правило валентности - в соединении, состоящем из двух элементов А,З,,, произведение валентности одного элемента на число его атомов равно произведению валентности другого элемента на число его атомов.

Правило Вант -Гоффа - при повышении температуры на каждые 10 для реакции в гомогенных системах скорость реакции возрастает в 2-4 раза

Правило Дюлонга - Пти - произведение удельной теплоемкости (С) твердого простого вещества и атомной массы (А) образующего его химического элемент* есть величина постоянная в при средних температурах приблизительно равна б1

Правило Хунда - электроны располагаются на одинаковых орбиталях таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным

Принцип Ле-Шателье - если на систему, находящуюся в химическом равновесии, оказать внешнее воздействие, то в системе происходит смещение равновесия, которое ослабит эффект внешнего воздействия

Принцип Паули - в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел

Простые вещества - состоят из атомов одного и того же химического элемента

Радиоактивность — самопроизвольный распад атомов элементов, сопровождающийся испусканием излучения

Радиус атома - условное расстояние от ядра до границ электронной плотности

Раствор - однородная (гомогенная) система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия

Раствор истинный - система с размером части менее 1нм (10^{-10} м)

Раствор коллоидный - высоко дисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причем линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 1 до 100нм

Раствор концентрированный - раствор, содержащий много частиц растворенного вещества

Раствор разбавленный - раствор, содержащий мало части растворенного вещества

Реакция диспропорционирования - реакция, при протекании которой окислителем и восстановителем являются атомы одного и того элемента, находящегося в промежуточной степени окисления

Реакция замещения - реакция, в результате которой атомы одного или того вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, при этом образуются новые простые и сложные вещества

Реакция необратимая - реакция, протекающая до конца, т.е. до полного превращения исходных веществ в продукты реакции

Реакция обмена - реакция между сложными вещества, в результате которой они обмениваются своими составными частями, при этом образуются два новых сложных вещества

Реакция обратимая - реакция, протекающая в данных условиях в двух взаимно противоположных процессах

Реакция окислительно-восстановительная - реакция, протекающая с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ

Реакция разложения - реакция, в результате которой из одного исходного вещества образуются два или более продукта

Реакция соединения - реакция, в результате которой из двух или нескольких простых или сложных веществ образуется новое сложное вещество

Реакции экзотермическая - реакция, протекающая с выделением тепла

Реакции эндотермическая - реакция, протекающая с поглощением тепла

Сложные вещества - вещества, молекулы которых состоят из атомов двух и более химических элементов

Смещение химического равновесия - переход системы из одного равновесного состояния в другое, отличающееся от первого концентрациями участвующих веществ и скоростями реакций

Соли двойные - соли, в которых с ионом кислотного остатка связаны ионы разных металлов

Соли кислые - продукты неполного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на металл

Соли комплексные - соли, в которых хотя бы одна связь образована по донорно-акцепторному механизму

Соли основные - продукты неполного замещения гидроксогрупп в молекуле оснований на кислотные остатки

Соли средние или нормальные - продукты полного замещения атомов водорода в молекулы кислоты на ионы металлов

Соли смешанные — соли, состоящие из одного и того же катиона металла и анионов различных кислот

Степень диссоциации - отношение числа молекул, распавшихся на ионы в данном растворе, к общему числу растворенных молекул, введенных в раствор

Степень гидролиза - отношение количества соли, подвергающееся гидролизу к общему числу растворенной в воде соли

Стехиометрия - раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные соотношения между реагирующими веществами, вывод химических форму и составлением химических реакций

Структурная формула - отражает пространственное расположение частиц, т.е. геометрическую форму молекулы

Сродство к электрону - энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т.е. при превращении атома в отрицательно заряженный ион (анион)

Тепловой эффект реакции - количество выделяемой или поглощаемой во время химической реакции теплоты

Тягучесть - способность металлов выпрягаться в нить, т.е. изменять свою форму на ударе, прокатываться в проволоку.

Фаза - часть системы, которая отделена от других частей поверхностью раздела

Физические явления - явления, при которых не происходит превращений одних веществ в другие, а меняются их форма и размеры тел

Химическая кинетика - раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость

Химическая коррозия - непосредственное взаимодействие металла с токонепроводящей внешней средой

Химический элемент - определенный вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра

Химическое уравнение - условная запись химической реакции с помощью химических знаков и формул в стехиометрических соотношениях

Химическая формула - способ отражения химического состава вещества посредством химических знаков и индексов.

Химические явления, или химические реакции - явления, при которых происходит превращения одних веществ в другие

Химия - наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ, а также явлениях, сопровождающих эти превращения

Эквивалент кислоты - отношение молярной массы кислоты к ее основности, т.е. к количеству атомов водорода в кислоте

Эквивалент основания - отношение молярной массы основания к числу гидроксогрупп в молекуле основания

Эквивалент соли - отношение молярной массы соли к произведению числа атомов металлов в молекуле соли и валентности этого металла

Эквивалентная масса - масса одного эквивалента

Эквивалентный объём - объем, занимаемый одним эквивалентом вещества в газообразном состоянии

Электролиз - окислительно-восстановительные процессы, происходящие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов

Электролиты - вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток

Электроотрицательность - величина, количественно характеризующая способность атома присоединять к себе электроны, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами в молекуле

Электрон - отрицательно заряженная частица

Электронный слой - совокупность электронов, находящихся на одном энергетическом уровне

Электрохимическая коррозия - процесс разрушения металлов в растворе электролита

Электрохимический ряд напряжения металлов - расположенный в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов

Эмульсии - дисперсная система, в которой дисперсная фаза и дисперсионная среда являются жидкостями, взаимно не смешивающимися

Энергетический уровень - совокупность орбиталей, которые имеют одинаковое значение главного квантового числа

Энергия ионизации - количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва наиболее слабого электрона от невозбуждённого атома, иона или молекулы с превращением его в положительно заряженный ион (катион)

Ядерная реакция - процесс, в результате которого происходит превращение одних атомных ядер в другие

Ядро - положительно заряженная частица, состоящая из протонов и нейтронов

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава I.	ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.....	7
1.1.	Щелочные металлы, их распространенность в природе, физические свойства и применение.....	7
1.2.	Химические свойства щелочных металлов. Особенности взаимодействия щелочных металлов с кислородом, серой, водой.....	13
1.3	Использование пероксидов и гидроксидов щелочных металлов, солей натрия и калия.....	14
1.4	Роль натрия и калия в живой природе и биологических процессах.	16
	Вопросы и тесты по главе I.....	17
Глава II.	ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.....	21
2.1.	Групповые физические и химические свойства элементов главной подгруппы II группы.....	21
2.2.	Химические свойства бериллия и области его применения.	22
2.3.	Химические свойства и области применения магния.....	24
2.4.	Химические свойства кальция стронция и бария. Вяжущие материалы.....	28
2.5.	Жесткость воды и способы ее умягчения.....	30
	Вопросы и тесты по главе II.....	31
ГЛАВА III.	ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.....	35
3.1.	Особенности III группы Периодической системы. Групповые физические и химические свойства элементов главной подгруппы.....	35
3.2.	Индивидуальные свойства бора, алюминия, галлия, индия и таллия.....	36
3.3.	Химические свойства бора и его основные соединения: гидриды (бораны), бориды, борный ангидрид, борные кислоты.....	47
3.4.	Физические и химические свойства алюминия и его применение в технике. Полиморфные модификации оксида алюминия. Химические свойства гидроксида алюминия.....	50
	Вопросы и тесты по главе III.....	56
ГЛАВА IV.	ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.....	60
4.1.	Групповые свойства углерода, кремния, германия, олова и свинца. Особая роль углерода и кремния в природе.....	60

4.2.	Аллотропные модификации углерода, их свойства и взаимные превращения.....	61
4.3.	Полупроводники: кремний, германий и серое олово. Свинец.....	64
4.4.	Методы получения особо чистых кристаллов кремния.....	65
4.5.	Химические соединения углерода.....	66
4.6.	Химические соединения кремния.....	69
4.7.	Кварц и кварцевое стекло , их свойство.....	70
4.8.	Кремниевые кислоты и силикаты. Глиняная керамика. Стекла и стеклокристаллические материалы.....	71
4.9.	Физическое и химическое свойства германия, олова и свинца.....	73
	Вопросы и тесты по главе IV.....	85
Глава V.	ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.....	90
5.1.	Групповые и индивидуальные свойства азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Аллотропные модификации фосфора, мышьяка и сурьмы.....	90
5.2.	Особое положение азота в подгруппе.....	102
5.3.	Соединения азота: аммиак, гидрацин.....	104
5.4.	Отношение концентрированной и разбавленной азотной кислоты к металлам, пассивация металлов.....	106
5.5.	Соединения фосфора с водородом и галогенами.....	106
5.6.	Оксиды и кислоты фосфора. Соли ортофосфорной кислоты.....	107
5.7.	Минеральные удобрения на основе фосфора.....	108
	Вопросы и тесты по главе V.....	109
Глава VI.	ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ (ХАЛЬКОГЕНЫ)	113
6.1.	Групповые свойства кислорода, серы, селена и теллура.....	113
6.2.	Основные соединения кислорода и серы.....	123
6.3.	Кислородные соединения серы: оксиды, кислоты. Роль серы в экологии.....	124
	Вопросы и тесты по главе VI.....	126
Глава VII.	ПРОИСХОЖДЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ВОДОРОД.....	130
7.1.	Распространенность химических элементов в Земной коре и во Вселенной, их взаимопревращения.....	130
7.2.	Физические и химические свойства водорода, его получение и важнейшие соединения.....	132
	Вопросы и тесты по главе VII.....	138

ГЛАВА		
VIII.	БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ И ГАЛОГЕНЫ.....	141
8.1.	Групповые свойства благородных газов, их физические и химические свойства.....	141
8.2.	Использование благородных газов в технике.....	144
8.3.	Групповые свойства галогенов, их физические и химические свойства.....	144
8.4.	Способы получения и важнейшие соединения галогенов. Области использования галогенов и их соединений.....	147
	Вопросы и тесты по главе VIII.....	160
Глава	ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП	
IX.	ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ.....	164
9.1.	Общая характеристика переходных элементов побочных подгрупп I - VII групп.....	164
9.2.	Сходство и различие физических и химических свойств у элементов побочных и главных подгрупп соответствующих групп.....	164
9.3.	Особенности электронного строения, свойства и основные соединения элементов подгрупп меди, цинка, скандия, титана, ванадия, хрома и марганца.....	165
9.4.	Элементы побочной подгруппы VIII группы. Физические и химические свойства железа, роль железа и его сплавов в технике. Свойства кобальта и никеля. Свойства металлов платиновой группы (рутения, родия, палладия, осмия и платины)	173
	Вопросы и тесты по главе IX.....	175
Глава X.	ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	180
10.1.	Положение металлов в Периодической системе элементов, их физические и химические свойства. Металлы главных и побочных подгрупп.....	180
10.2.	Структура и природа (происхождение) энергетических зон (валентной зоны, зоны проводимости и запрещенной зоны) в металлах. Модель металлической связи, электронный газ. Особенности энергетической (зонной) структуры диэлектриков и полупроводников.....	180
10.3.	Типы плотнейшей упаковки атомов и основные кристаллические структуры. Кристаллическое строение металлов, поликристаллы и монокристаллы.....	181
10.4.	Растворимость металлов друг в друге в расплавленном и твердом состояниях. Классификация сплавов. Диаграммы	

	состояния металлических сплавов, эвтектика.	
	Металлические стекла.....	189
10.5.	Коррозия металлов , её классификация и способы борьбы с нею.....	190
	Вопросы и тесты по главе X.....	191
	Список использованных литератур.....	194
	Глоссарий	195

TABLE OF CONTENTS

	INTRODUCTION.....	5
Chapter I.	ELEMENTS OF THE MAIN SUBGROUP I GROUPS OF THE PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS.....	7
1.1.	Alkali metals, their prevalence in nature, physical properties and application.....	7
1.2.	Chemical properties of alkali metals. Features interactions of alkali metals with oxygen, sulfur, water.....	13
1.3.	Use of peroxides and hydroxides of alkali metals, sodium and potassium salts.....	14
1.4	The role of sodium and potassium in wildlife and biological processes.....	16
	Questions and tests for chapter I.....	17
Chapter II.	ELEMENTS OF THE MAIN SUBGROUP OF GROUP II OF THE PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS.....	21
2.1.	Group physical and chemical properties of the main elements subgroups of group II.....	21
2.2.	Chemical properties of beryllium and its field of application	22
2.3.	Chemical properties and uses of magnesium.....	24
2.4.	Chemical properties of calcium strontium and barium. Knitting materials.....	28
2.5.	Water hardness and ways of its softening.....	30
	Questions and tests for chapter II.....	31
Chapter III.	ELEMENTS OF THE MAIN SUBGROUP OF THE III GROUP OF THE PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS.....	35
3.1.	Features of the III group of the Periodic system. Group physical and chemical properties of the main elements subgroups.....	35
3.2.	Individual properties of boron, aluminum, gallium, indium and thallium.	36
3.3.	Chemical properties of boron and its main compounds: hydrides (boranes), borides, boric anhydride, boric acids.....	47
3.4	The physical and chemical properties of aluminum and its use in technology. Polymorphic modifications of aluminum oxide. Chemical aluminum hydroxide properties.....	50
	Questions and tests for chapter III.....	56
Chapter IV.	ELEMENTS OF THE MAIN SUBGROUP OF THE IV GROUP OF PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS	60

4.1.	Group properties of carbon, silicon, germanium, tin and lead. The special role of carbon and silicon in nature.....	60
4.2.	Allotropic carbon modifications, their properties and mutual transformations.....	61
4.3.	Semiconductors: silicon, germanium and gray tin. Lead.....	64
4.4.	Methods for obtaining highly pure silicon crystals.....	65
4.5.	Chemical compounds of carbon.....	66
4.6.	Chemical compounds of silicon.....	69
4.7.	Quartz and quartz glass, their properties.....	70
4.8.	Silicic acids and silicates. Clay pottery. Glasses and glass-ceramic materials.....	71
4.9.	Physical and chemical properties of germanium, tin and lead	73
	Questions and tests for chapter IV.....	85
Chapter V.	ELEMENTS OF THE MAIN SUBGROUP OF THE V GROUP OF THE PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS.....	90
5.1.	Group and individual properties of nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. Allotropic modifications of phosphorus, arsenic and Antimony.....	90
5.2.	The special position of nitrogen in the subgroup.....	103
5.3.	Nitrogen compounds: ammonia, hydrazine.....	104
5.4.	The ratio of concentrated and diluted nitric acid to metals, passivation of metals.....	106
5.5.	Phosphorus compounds with hydrogen and halogens.....	106
5.6.	Oxides and phosphorus acids. Orthophosphoric acid salts.....	107
5.7.	Phosphorus-based mineral fertilizers.....	108
	Questions and tests for chapter V.....	109
Chapter VI.	ELEMENTS OF THE MAIN SUBGROUP OF VI GROUP OF PERIODIC SYSTEM OF ELEMENTS (CHALCOGENS).....	113
6.1.	Group properties of oxygen, sulfur, selenium and tellurium	113
6.2.	The main compounds of oxygen and sulfur.....	123
6.3.	Oxygen compounds of sulfur: oxides, acids. The role of sulfur in ecology.....	124
	Questions and tests for chapter VI.....	126
Chapter VII.	ORIGIN AND PREVALENCE OF CHEMICAL ELEMENTS. HYDROGEN.....	130
7.1.	The prevalence of chemical elements in the Earth's crust and in the Universe, their interconversion.....	

		130
7.2.	Physical and chemical properties of hydrogen, its production and the most important compounds.....	132
	Questions and tests for chapter VII.....	138
Chapter VIII.	NOBLES AND HALOGENS.....	141
8.1.	Group properties of noble gases, their physical and chemical properties.....	141
8.2.	The use of noble gases in the technique of.....	144
8.3.	Group properties of halogens, their physical and chemical properties.....	144
8.4.	Methods of obtaining and the most important halogen compounds. Areas of use of halogens and their compounds...	147
	Questions and tests for chapter VIII.....	160
Chapter IX.	ELEMENTS OF THE SIDE SUBGROUPS OF THE PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS.....	164
9.1.	General characteristics of transitional elements of subgroups I - VII groups.....	164
9.2.	The similarities and differences in the physical and chemical properties of the elements side and main subgroups of the respective groups.....	164
9.3.	Features electronic structure, properties and basic compounds of subgroups of copper, zinc, scandium, titanium, vanadium, chromium and manganese.....	165
9.4.	Elements of a secondary subgroup of group VIII. Physical and chemical properties of iron, the role of iron and its alloys in the technique. Cobalt and nickel properties. Properties of platinum metals groups (ruthenium, rhodium, palladium, osmium and platinum)	173
	Questions and tests for chapter IX.....	175
Chapter X.	GENERAL PROPERTIES OF METALS AND ALLOYS...	179
10.1.	The position of metals in the periodic table of elements, their physical and chemical properties. Metals main and secondary subgroups.....	179
10.2.	Structure and nature (origin) of energy zones (valence, conduction and bandgap) in metals. Metal connection model , electron gas. Features of the energy (band) structure of dielectrics and Semiconductors.....	181

10.3.	Types of closest atomic packing and basic crystalline structures. The crystalline structure of metals, polycrystals and single crystals.....	184
10.4.	Solubility of metals in each other in molten and solid states. Alloys classification. State diagrams metal alloys, eutectic. Metallic glass.....	187
10.5.	Corrosion of metals, its classification and ways to deal with it	190
	Questions and tests for chapter X.....	191
	Literature	194
	Glossary	195

MUNDARIJA

	KIRISH	5
I BOB.	ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASINING I ASOSIY GURUH ELEMENTLARI	7
1.1.	Ishqoriy metallar, ularning tabiatda tarqalishi, fizikaviy xossalari va qo'llanilishi	7
1.2.	Ishqoriy metallarning kimyoviy xossalari. Ishqoriy metallarning kislorod, oltingugurt va suv bilan ta'sirlashish xususiyatlari.....	13
1.3.	Ishqoriy metallarning peroksid va gidroksidlarining, natriy va kaliy tuzlarining qo'llanilishi	14
1.4	Natriy va kaliyning atrof muhitdagi va biologic jarayonlardagi roli.....	16
	I bob bo'yicha savol va testlar	17
II BOB.	ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASIDAGI II ASOSIY GURUH ELEMENTLARI	21
2.1.	II guruh asosiy guruh elementlarining guruhga xos fizikaviy va kimyoviy xossalari	21
2.2.	Berilliyning kimyoviy xossalari va uning qo'llanilishi.....	22
2.3.	Magniyning kimyoviy xossalari va uning qo'llanilishi	24
2.4.	Kalsiy, stronsiy va bariyning kimyoviy xossalari. Yopishqoq materiallar	28
2.5.	Suvning qattiqligi va uni yumshatish usullari	30
	II bob bo'yicha savol va testlar.....	31
III BOB.	ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASIDAGI III ASOSIY GURUH ELEMENTLARI	35
3.1.	Davriy sistemaning III guruh xususiyatlari. Asosiy guruh elementlarining guruhga xos fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	35
3.2.	Bor, alyuminiy, galliy, indiy va talliyning o'ziga xos xususiyatlari.....	36
3.3.	Borning kimyoviy xossalari va uning asosiy birikmalari: gidridlari (boranlar), boridlar, bor angidridi, bor kislotalari.....	47
3.4	Alyuminiyning fizikaviy va kimyoviy xossalari va uning texnikada qo'llanilishi. Alyuminiy oksidining polimorf	

	modifikatsiyasi. Alyuminiy gidroksidining kimyoviy xossalari.....	50
	III bob bo'yicha savol va testlar	56
IV BOB.	ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASI IV ASOSIY GURUH ELEMENTLARI	60
4.1.	Uglerod, kremniy, germaniy, qalay va qo'rg'oshinning guruhga mos xossalari. Uglerod va kremniyning tabiatdagi muhim roli ...	60
4.2.	Uglerodning allotropic modifikatsiyasi, ularning xossalari va o'zaro almashinishi	61
4.3.	Yarimo'tkazgichlar: kremniy, germaniy, qalay va qo'rg'oshin...	64
4.4.	Kremniyning eng toza kristallarini olinish usullari	65
4.5.	Uglerodning kimyoviy birikmalari	66
4.6.	Kremniyning kimyoviy birikmalari	69
4.7.	Kvars va kvarsli shisha, ularning xossalari.....	70
4.8.	Kremniyli kislota va silikatlar. Loyli keramika. Shisha va shishali kristallik materiallar	71
4.9.	Germaniy, qalay va qo'rg'oshinning fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	73
	IV bob bo'yicha savol va testlar.....	85
V BOB.	ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASINING V ASOSIY GURUH ELEMENTLARI	90
5.1.	Azot, fosfor, mishyak, surma va vismutning guruhga mos, o'ziga xos xossalari. Fosfor, mishyak va surmaning allotropik modifikatsiyalari	90
5.2.	Azotning guruhchadagi muhim xossalari	103
5.3.	Azot birikmalari: ammiak, gidratsin.....	104
5.4.	Konsentrlangan va suyultirilgan nitrat kislotasining metallarga ta'siri, metallarning passivlanishi	106
5.5.	Fosforning vodorodli va galogenli birikmalari	106
5.6.	Fosfor oksidlari va kislotalari. Ortofosfat kislota tuzlari.....	107
5.7.	Fosforli mineral o'g'itlar	108
	V bob bo'yicha savol va testlar.....	109
VI BOB.	ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASINING VI ASOSIY GURUH ELEMENTLARI (XALKOGENLAR).....	113
6.1.	Kislorod, oltingugurt, selen va tellurning guruhga mos xossalari.....	113
6.2.	Kislorod va oltingugurtning asosiy birikmalari.....	123
6.3.	Oltingugurtning kislorodli birikmalari: oksidlar, kislotalar.	

	Ekologiyada oltingugurtning roli.....	124
	VI bob bo'yicha savol va testlar.....	126
VII BOB.	KIMYOVIY ELEMENTLARNING KELIB CHIQISHI VA TARQALISHI. VODOROD.....	130
7.1.	Kimyoviy elementlarning yer qobig'ida va tabiatda tarqalishi, ularning o'zaro almashinishi	130
7.2.	Vodorodning fizikaviy va kimyoviy xossalari, uning olinishi va muhim birikmalari	132
	VII bob bo'yicha savol va testlar.....	138
VIII BOB	NOYOB GAZLAR VA GALOGENLAR	141
8.1.	Noyob gazlarning guruhga oid xossalari, ularning fizik-kimyoviy xossalari	141
8.2.	Noyob gazlarning texnikada ishlatilishi	144
8.3.	Galogenlarning guruhga mos xossalari, ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari	144
8.4.	Galogenlarning olinish usullari va muhim birikmalari	147
	VIII bob bo'yicha savol va testlar.....	160
IX BOB	ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASIDAGI QO'SHIMCHA GURUH ELEMENTLARI	164
9.1.	I-VII guruh qo'shimcha guruh elementlarining umumiy xarakteristikasi	164
9.2.	Asosiy va qo'shimcha guruh elementlarining fizikaviy va kimyoviy xossalarini o'xshashligi va farqi.....	164
9.3.	Mis, rux, skandiy, titan, vanadiy, xrom va manganess guruhchasi elementlarining asosiy birikmalari, xossalari va electron tuzilish xususiyatlari	165
9.4.	VIII guruh qo'shimcha guruh elementlari. Temirning fizikaviy va kimyoviy xossalari, texnikada temir va uning qotishmalarining roli. Kobalt va nikelning xossalari. Platina guruhchasi metallarining xossalari (ruteniy, rodiy, paladiy, osmiy va platina).....	173
	IX bob bo'yicha savol va testlar	175
X BOB.	METALLAR VA QOTISHMALARNING UMUMIY XOSSALARI	179
10.1.	Elementlar davriy sistemasida metallarning joylashgan o'rni, ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari. Asosiy va kichik guruhlar metallari	179
10.2.	Metallarning strukturasi, tabiatda tarqalishining energetik xududi	

	(valent xududi, o'tkazuvchanlik va taqiqlangan xududi). Metal bog'lanishning modeli, electron gaz. Dielektriklar va yarim o'tkazgichlarning energetik strukturasi xususiyatlari	181
10.3.	Atomlarning zich joylashuvi turlari va asosiy kristall strukturasi. Metallarning kristall tuzilishi, yarim va monokristallar	184
10.4.	Metallarning suyuq va qattiq holatidagi bir-biriga eruvchanligi. Qotishmalarning klassifikatsiyasi. Metall qotishmalar holatining diagrammasi, evtektika. Metal oynalar.....	187
10.5.	Metallar korroziyasi, ularning klassifikatsiyasi va ularni bartaraf qilish usullari.....	190
	X bob bo'yicha savol va testlar.....	191
	Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati	194
	Glossariy	195