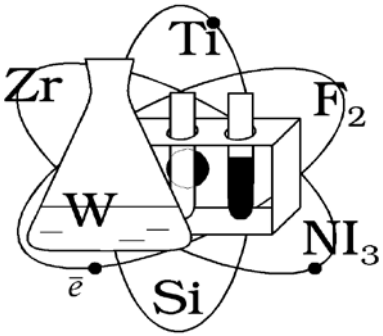
МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

Курс лекций по дисциплине
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

(для студентов инженерно – технологического факультета)



Гродно 2015

УДК: 546 (076.5)
ББК 24.1 Я 73
Р 13

Рецензенты: доктор биологических наук, доцент кафедры химии Учреждения образования «Гродненский государственный аграрный университет» А.Ф. Макарчиков, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» Л.И.Хмылко.

Апанович, З.В.

Курс лекций по дисциплине «Неорганическая химия».

Р 13 Лекции по курсу «Неорганическая химия »для студентов инженерно – технологического факультета / З.В. Апанович. – Гродно: ГГАУ , 2015. – 146с.

Учебно-методическое пособие включает лекции по отдельным темам курса «Неорганическая химия» и предназначено для контролируемой самостоятельной работы студентов инженерно – технологического факультета, для которых введен отдельный курс по химии элементов, а также может быть использовано студентами других факультетов.

УДК: 546 (076.5)
ББК 24.1 Я 73

Рекомендовано межфакультетской методической комиссией инженерно – технологического факультета от 10.11. 2015 г. (протокол № 3).

© УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2015
© Апанович З.В., 2015

Содержание

ЛЕКЦИЯ 1
Тема: s - Элементы I группы

1. Общая характеристика элементов I А группы. Особенности лития и его соединений 7
2. Водород. Получение. Физические и химические свойства. Особенности положения в периодической системе 15
3. Вода и ее свойства. Экологическое и биологическое значение воды 18
4. Пероксид водорода. Окислительно-восстановительная двойственность H_2O_2 21
5. Биогенные свойства элементов I А группы 23

ЛЕКЦИЯ 2
Тема: s – Элементы II группы

1. Общая характеристика элементов II А группы. Физические и химические свойства щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) их бинарных соединений, гидроксидов и солей. Способы получения 28
2. Особенности соединений бериллия 34
3. Жесткость воды и ее влияние на живые организмы 36
4. Важнейшие соединения (в практическом отношении) элементов II А группы 38
5. Биогенная роль элементов II-А группы. Применение в сельском хозяйстве 39

ЛЕКЦИЯ 3
Тема: p – Элементы III группы

1. Общая характеристика элементов III-А группы 41
2. Бор. Получение. Химические свойства 43
3. Алюминий 48

4. Биогенная роль 52

ЛЕКЦИЯ 4
Тема: р - Элементы IV группы

1. Общая характеристика IV-А группы 54
2 Химия углерода 57
3. Химия кремния 66
4. Химия германия, олова, свинца (Ge, Sn, Pb) 69
5. Биогенная роль 70

ЛЕКЦИЯ 5
Тема: р - Элементы V группы

1. Общая характеристика элементов V-А группы 71
2. Химия азота 74
3. Химия фосфора 92
4. Биогенная роль 99

ЛЕКЦИЯ 6
Тема: р - Элементы VI группы

1. Общая характеристика элементов VI-А группы 101
2. Химия кислорода 104
3. Химия серы 113
4. Биогенная роль 125

ЛЕКЦИЯ 7
Тема: р - Элементы VII группы (галогены)

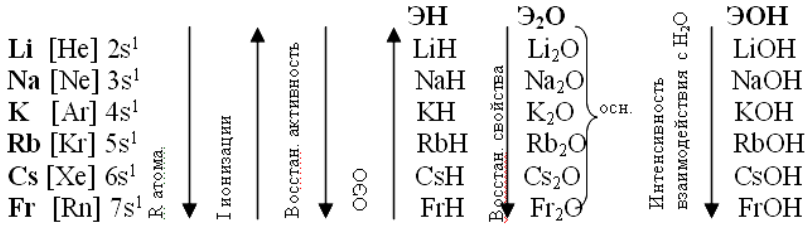
1.Общая характеристика элементов VII-А 128
2.Особые свойства фтора, как наиболее электроотрицательного элемента 131
3.Способы получения галогеноводородов и их свойства 137
4.Кислородсодержащие соединения галогенов 140
5.Биогенная роль (фтор и йод как микроэлементы) 145

ЛЕКЦИЯ 1

Тема: s - Элементы I группы

1. Общая характеристика элементов I А группы. Особенности лития и его соединений.

В периодической системе всего **14 s -элементов** (включая водород и гелий). Это элементы I А и II А групп. Элементы I А группы – **щелочные металлы** Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. Все они имеют на внешнем электронном уровне атома по одному электрону $\mathbf{ns^1}$, сильно удаленному от ядра, с низким потенциалом ионизации. Всегда проявляют степень окисления +1.



Сверху вниз в подгруппе возрастает радиус атома элементов за счет возникновения новых электронных уровней.

В группах по мере увеличения числа энергетических уровнейатомные радиусы растут. Переход нейтрального атома в катион $A - \bar{e} \rightarrow K^+$, сопровождается уменьшением радиуса поскольку в катионе заряд ядра удерживает меньшее число электронов. Очевидно, с возрастанием заряда ионный радиус катиона будет падать.

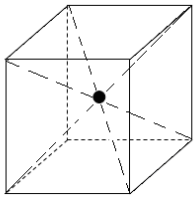
Энергия ионизации – это та энергия, которую необходимо затратить на отрыв внешнего электрона у невозбужденного атома. Строение внешних оболочек $\mathbf{ns^1}$, поэтому они имеют низкие **энергии ионизации, уменьшающиеся при переходе по подгруппе сверху вниз.** Связь электрона с ядром ослабевает при этом за счет увеличения радиуса атома и экранирования заряда ядра предшествующими внешнему электрону оболочками, увеличивается расстояние электрона от ядра и энергия ионизации уменьшается.

С ростом заряда ядра от Na к Fr усиливаются восстановительные свойства, это самые активные металлы. Их стандартные электродные потенциалы φ° отрицательные и имеют большое абсолютное значение. Наиболее отрицателен φ° лития равный -3,02 В по сравнению с ионами других щелочных металлов (ион Li^+ имеет среди них наименьший радиус), хороший комплексообразователь. Энтальпия гидратации катионов лития велика ($\Delta H°_{гидрат.}$= - 486,6 кДж/моль). Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов. Металлический литий – самый сильный восстановитель, а ион Li^+ самый слабый окислитель.

С увеличением порядкового номера, уменьшается относительная электроотрицательность (ОЭО).

Все щелочные металлы образуют одинаковую кристаллическую структуру. У щелочных металлов тип металлической структуры – **объемно - центрированная кубическая упаковка (ОЦКУ).**

Координационное число равно 8.



От Li к Cs увеличиваются размеры атомов и межъядерные расстояния в кристаллических решетках. Так как химическая связь большей длины является менее прочной, то по мере роста межъядерного расстояния уменьшается прочность кристаллических решеток, поэтому снижаются температуры плавления и кипения. Щелочные металлы активно окисляются кислородом воздуха при обычной температуре, поэтому их хранят под слоем керосина или бензина.

$$4Э + O_2 = 2Э_2O$$

Взаимодействуют с другими окислителями (галогенами, серой, фосфором), образуя соединения LiCl, Li_2S, Li_3P, NaBr, Na_2S.

С азотом взаимодействует только литий при обычной температуре.

$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

Нагревая щелочной литий в струе газообразного водорода получают гидрид.

$$2Li + H_2 = 2LiH^-.$$

С кислородом образуют оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды.

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$$ – оксид лития

$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$ – пероксид натрия

$$K + O_2 \rightarrow KO_2$$ – надпероксид (супероксид калия)

Пероксиды содержат диамагнитный ион O_2^{2-}, надпероксиды– парамагнитный ион O_2^-.

$$Na_2O_2 + 2Na \xrightarrow{t} 2Na_2O$$

Оксиды Na и K могут получиться при недостатке кислорода. Элементы могут образовывать озониды по реакции с озоном:

$$K + O_3 \rightarrow KO_3$$

$$KOH + O_3 \rightarrow KO_3 + O_2 + H_2O$$

Все озониды, пероксиды, надпероксиды сильные окислители и разлагаются водой.

$$\begin{cases} KO_2 + H_2O \rightarrow KOH + O_2 + H_2O_2 \\ KO_2 + H_2O_{(теплая)} \rightarrow KOH + O_2 \end{cases}$$

$$KO_3 + H_2O \rightarrow KOH + O_2$$

Причем разложение может идти как обменное взаимодействие.

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

Оксиды щелочных металлов Me_2O – кристаллические термически устойчивые вещества, при взаимодействии с водой образуют щелочи.

$$Me_2O + H_2O = 2MeOH$$

$$\left.\begin{array}{l} Me_2O + H_2O \rightarrow 2MeOH \\ 2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \end{array}\right\}$$ лабораторные способы получения щелочей

карбонатный способ получения щелочей:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

В промышленности NaOH получают электролизом раствора поваренной соли:

$$NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} NaOH + Cl_2 + H_2$$

$$K \quad (-) \quad 2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$$

$$A \quad (+) \quad 2Cl^- - 2e = Cl_2$$

Этим способом получают достаточно чистый NaOH.

Оксиды и гидроксиды

Li_2O		LiOH	
Na_2O	растворимость ↓	NaOH	сила оснований ↓
K_2O		KOH	
Rb_2O		RbOH	
Cs_2O		CsOH	
Fr_2O		FrOH	

Гидроксиды щелочных металлов MeOH – твердые кристаллические вещества, легкоплавки, хорошо растворяются в воде с выделением тепла (кроме LiOH), полностью диссоциируют на ионы, сила оснований растет от Li к Fr.

$$ЭOH \rightarrow Э^+ + OH^-$$

$$FrOH \rightleftarrows Fr^+ + OH^-$$

Более активно реагируют с водой непосредственно щелочные металлы.

$$2Cs + 2H_2O = 2CsOH + H_2\uparrow$$

Интенсивность взаимодействия с водой увеличивается в ряду Li - Cs, Rb и Cs реагируют с H_2O со взрывом.

Свойства гидроксидов

Все растворимы в воде – щелочи.
LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH

$\longrightarrow$

реакционная способность увеличивается

1) реакция нейтрализации:

$$\mathbf{NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O}$$

2) с кислотными оксидами:

$$\mathbf{NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3}$$
$$\mathbf{2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O}$$

3) с амфотерными оксидами:

$$\mathbf{2NaOH + BeO + H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]}$$

4) с неметаллами:

$$\mathbf{Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O}$$

холодная

$$\mathbf{Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO_3 + H_2O}$$

горячая

$$\mathbf{3S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O}$$

5) с амфотерными металлами:

$$\mathbf{2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2}$$

6) с солями:

$$\mathbf{2AlCl_3 + 6NaOH_{(недост.)} \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6NaCl}$$
$$\mathbf{AlCl_3 + 4NaOH_{(избыт.)} \rightarrow Na[Al(OH)_4] + 3NaCl}$$

7) с амфотерными гидроксидами:

$$\mathbf{Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]}$$

Щелочи жадно поглощают из воздуха влагу и CO_2, т.е. содержат примесь H_2O (в виде кристаллогидратов $NaOH \cdot H_2O$) и карбонатов.

Щелочи при плавлении разрушают стекло и фарфор

$$2NaOH_{(к)} + SiO_{2(к)} = Na_2SiO_{3(к)} + H_2O_{(г)}$$

$$\Delta G^0_{298} = -100 кДж$$

За счет этого щелочи нельзя долго хранить в посуде с пришлифованными пробками, они прилипают вследствие взаимодействия щелочи со стеклом.

Твердые щелочи и их концентрированные растворы разрушают живые ткани, особенно опасно попадание частиц твердой щелочи в глаза (приводит к слепоте).

Не только с кислотами, но даже с водой большинство щелочных металлов реагируют со взрывов – отсюда шутливые плакаты с серьезным подтекстом в студенческих практикумах: «Не хотите быть уродом, не бросайте натрий в воду!»

Особенности лития и его соединений

Литий существенно отличается от остальных элементов IA группы. Особые свойства характерны для всех элементов II периода. В отличие от остальных ионов щелочных металлов, у которых по 8 электронов на предвнешнем уровне ион Li^+ имеет только 2 электрона. У лития на кайносимметричной 2р-орбитали нет еще ни одного электрона.

Связь лития с другими элементами имеет менее ионный характер, что приближает его к магнию (диагональное сходство элементов в периодической системе). В периодической системе только у 2-го или даже 3-го элемента А групп полностью проявляются характерные свойства. Аномальное поведение Li заключается в том, что у Li самое отрицательное значение электродного потенциала и можно ожидать, что Li поэтому должен быть самым активным из всех металлов. Но это не так. По активности он близок к Mg, Ca.

Поэтому низкое значение электродного потенциала объясняется тем, что у Li самая высокая энергия гидратации из-за малого размера атома. Такая закономерность справедлива лишь для всех водных растворов. По химическим свойствам Li отличается от щелочных металлов, как и его соединения.

Подобно соединениям магния малорастворимы в воде LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4. LiOH менее других растворим в воде.

Li взаимодействует с азотом Li_3N,

$$\mathbf{6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N^{-3}} \text{ (нитрид лития)},$$

с кремнием – Li_4Si,

$$\mathbf{4Li + Si \rightarrow Li_4Si} \quad \text{(силицид лития)}$$

с углеродом – Li_2C_2,

$$\mathbf{2Li + 2C} = \mathrm{Li-C \equiv C-Li} \quad \text{(ацетиленид лития)}$$

с водородом – LiH,

$$\mathbf{2Li + H_2 \rightarrow 2LiH} \quad \text{(гидрид лития)}$$

с кислородом – Li_2O

$$\mathbf{4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O} \quad \text{(оксид лития)}$$

Гидроксиды MeOH, за исключением LiOH выдерживают нагревание до более 1000°C, LiOH разлагается при температуре красного каления (550 – 600^{0}C).

Кислородосодержащие соединения (LiOH, $LiNO_3$, Li_2CO_3) при нагревании разлагаются.

$$2LiOH \overset{t}{=} Li_2O + H_2O$$

$$4LiNO_3 \overset{t}{=} 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

$$\mathbf{Li_2CO_3 \overset{t}{=} Li_2O + CO_2\uparrow}$$

Малый радиус иона Li^+ обусловливает возможность координации лигандов вокруг этого иона, образование большого числа двойных солей, различных сольватов, высокую растворимость ряда солей лития в органических растворителях (подобно магнию).

$$LiBr + 4NH_3 = [Li(NH_3)_4]Br$$

Аналогию в свойствах соединений лития и магния можно объяснить близостью величин их ионных радиусов

$r(Li^+) = 0{,}068$ нм, $r(Mg^{+2}) = 0{,}074$ нм.

Получение элементов IA группы

Получение Li:

1) В промышленности – электролизом расплавов солей:

$$\mathbf{2LiCl \xrightarrow{электролиз} 2Li + Cl_2}$$

расплав

K (-) $\mathbf{Li^+ + 1e \rightarrow Li^0}$

A (+) $\mathbf{2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2}$

Электролизом водных растворов щелочных металлов их получить нельзя.

2) Остальные металлы получают в основном:

а) **металлотермией** из расплавов солей или оксидов;

$$\mathbf{LiCl + Na \xrightarrow{t} Li + NaCl}$$

$$\mathbf{CsCl + Na \xrightarrow{t} Cs + NaCl}$$

Na – получить трудно, т.к. $t_{пл}$ Na и NaCl близки, и для понижения $t_{пл}$ необходимы добавки.

Наиболее чистый Na, K получают

б) электролизом расплавов их хлоридов или гидроксидов.

$$2NaCl \xrightarrow{электролиз} 2Na + Cl_2\uparrow \quad \text{расплав}$$

$$4NaOH \xrightarrow{электролиз} 4Na + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Реже используется восстановление соединений щелочных металлов Al, Si или коксом; полученные при этом металлы не отличаются высокой чистотой из-за частичного образования алюминатов, карбидов, силицидов.

$$6KOH + 2Al \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 6K\uparrow + 3H_2O$$

$$3Li_2O + 2Al \xrightarrow{t} 6Li\uparrow + Al_2O_3$$

$$Na_2CO_3 + 2C \xrightarrow{t} 2Na\uparrow + 3CO\uparrow$$

$$2Na_2O + Si \xrightarrow{t} 4Na\uparrow + SiO_2\uparrow$$

Возможность протекания этих реакций объясняется более высокой летучестью щелочных металлов по сравнению с Si, C, Al ($t_{кипения}$(Al) = 2467°C, а $t_{кипения}$ (Na) = 983°C).

Получение соды по методу Сольве

Исходные вещества NH_3, CO_2, NaCl,
вначале получают CO_2

$$\mathbf{CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2}$$

В теплый насыщенный раствор NaCl пропускают аммиак, а затем углекислый газ, вначале образуется NH_4HCO_3

$$\mathbf{1)}\ NH_3 \cdot H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3,$$

далее он вступает в обменную реакцию с NaCl

$$2)\ NH_4HCO_3 + NaCl \leftrightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl.$$

Из 4-х солей наименее растворим в воде $NaHCO_3$, который выпадает в осадок, затем при нагревании

$$3)\ 2NaHCO_{3\,тв} \xrightarrow{300°C} Na_2CO_{3\,тв} + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow.$$

2. Водород (Hydrogenium – воду рождающий)

Имеет 3 изотопа: протий ^1_1H, дейтерий ^2_1H или Д и тритий ^3_1H или Т, тритий образуется в атмосфере в результате ядерных реакций, вызванных действием космического излучения.

Свободного водорода на Земле почти нет, в атмосфере его содержание не превышает $5 \cdot 10^{-5}$%. Практически весь водород находится в связанном состоянии в составе многих минералов, углей, нефти, живых и растительных организмов, но самым распространенным его соединением является вода.

Водород – s-элемент, в различных вариантах периодической системы помещают его то в I A, вместе со щелочными

металлами, то в VII А вместе с галогенами, а иногда рассматривают отдельно.

Со щелочными металлами он сходен в том, что образует положительный ион H^+ и играет роль восстановителя.

Но с галогенами у него больше сходства: в гидридах активных металлов (CaH_2, NaH), содержится ион H^-, подобный ионам $Г^-$ (NaCl, $CaCl_2$). Молекулы водорода и галогенов двухатомны (H_2, Cl_2, Br_2). Для водорода, как и для фтора, хлора, характерны газообразное состояние и неметаллические свойства. Потенциалы ионизации водорода и галогенов близки. Атомы водорода легко замещаются атомами галогенов в органических соединениях. Поэтому вариант ПС, где Н возглавляет VII А группу более правилен.

Особенности водорода – единственный валентный электрон водорода находится непосредственно в зоне действия атомного ядра. Особенностями строения атома водорода обусловлено существование водородной связи.

Получение H_2

В промышленности водород получают из воды и углеводородов. При этом восстановителем водорода при температуре (600-900°С) являются атомы углерода

$$\begin{cases} C + H_2O = H_2\uparrow + CO\uparrow \\ CO + H_2O = H_2\uparrow + CO_2\uparrow \end{cases}.$$

Конверсия метана с водяным паром:

$$CH_4 + H_2O = 3H_2\uparrow + CO\uparrow.$$

При более высокой температуре (950-1100°) можно получить разложением метана особо чистый водород и углерод.

$$CH_4 \xrightarrow{950-1100°C} 2H_2\uparrow + C$$

В лаборатории:

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

$$H_2SO_{4\,разб} + Zn = H_2\uparrow + ZnSO_4$$

или

$$2HCl_{разб} + Zn = H_2\uparrow + ZnCl_2$$

2) щелочные металлы и щелочноземельные вытесняют водород из воды.

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

3) действием едких щелочей на металлы

$$2\overset{0}{Al} + 2NaOH + 10\overset{+}{H_2}O = 3\overset{0}{H_2}\uparrow + 2Na[\overset{3+}{Al}(OH)_4(H_2O)_2]$$

$$\left.\begin{array}{l} Al^0 - 3e = Al^{3+} \\ 2H^+ + 2\overline{e} = H_2^{\,0} \end{array}\right\}\begin{array}{l} 2 \\ 3 \end{array}$$

или $Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$

4) разложением гидридов типичных металлов водой

$$CaH_2 + 2H_2O = 2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

5) электролизом воды (электролиз водных растворов щелочей).

$$2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2H_2 + O_2$$

Физические свойства. В обычных условиях водород – это самый легкий газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворим в воде.

Атомарный водород гораздо активнее молекулярного, для которого нужны дополнительные затраты энергии на расспаривание электронов.

По электроотрицательности занимает промежуточное положение между неметаллами и металлами. И в реакциях с неметаллами и кислородсодержащими веществами играет роль восстановителя.

Химические свойства H_2

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

1) $2H_2 + O_2 \xrightarrow{t} 2H_2O$

Если состав смеси приближается к стехиометрическому (2 объема H_2 и 1 объем кислорода), то смесь называется “гремучим газом”, т.к. реакция имеет в этом случае взрывной характер.

Водородно-кислородное пламя, имеющее температуру 2500°-2800°С используют для плавления тугоплавких металлов и автогенной сварки.

2) $3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$ (при температуре 450 – 500^{0}С и повышенном давлении, в присутствии катализатора).

3) $CuO + H_2 \overset{t}{=} Cu + H_2O$ (при нагревании).

4) $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (при повышении температуры и давления, в присутствии катализатора).

5) $2Na + H_2 = 2NaH$ (с очень активными металлами водород взаимодействует непосредственно как окислитель, превращаясь в ион H^- (гидрид-ион).

3. Вода и ее свойства. Экологическое и биологическое значение H_2O

Три изотопа водорода ^1_1H ^2_1D ^3_1T и три стабильных изотопа кислорода ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O в различных сочетаниях могут образовывать 18 изотопических разновидностей воды с молекулярными массами от 18 до 24 ($T_2{}^{18}O$). В тяжелой воде вещества растворяются хуже, растворы меньше проводят электрический ток. Она гигроскопична, жадно поглощает влагу из воздуха. Помещенные в нее без предварительной подготовки живые существа (рыбы, черви и т.п.) погибают, семена в ней не прорастают, микробы не живут. Вода имеет очень большое значение в жизни растений, животных и человека. Согласно с современными представлениями происхождение жизни связано с водной средой. Во всяком живом организме в воде протекают химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма.

Физические свойства. Чистая вода бесцветная, прозрачная жидкость, без запаха и вкуса. Плотность воды при переходе из твердого состояния в жидкое' не уменьшается, как у всех других веществ, а возрастает и максимальной плотностью обладает вода при 4°С, а при дальнейшем нагревании плотность ее уменьшается.

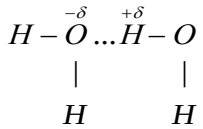
Вода обладает аномально большой теплоемкостью равной 4,18 , песок = 0,79, NaCl = 0,88 (Дж/(г·К).

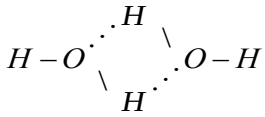
Поэтому это имеет большое значение для жизни. При переходе от лета к зиме, ото дня к ночи она остывает медленно и является регулятором температуры на земном шаре.

Она имеет самую высокую температуру кипения в ряду

	H_2O –	H_2S –	H_2Se –	H_2Te,
$T_{кипения}$, °С	100	-60	-41	-2

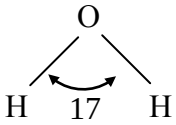
Если от H_2Te к H_2S температура кипения закономерно уменьшается, то при переходе от H_2S к H_2O резко увеличивается. Это объясняется наличием водородной связи между молекулами воды, вследствие кулоновского взаимодействия положительно заряженного атома водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом кислорода другой





Такое взаимодействие затрудняет отрыв молекул друг от друга, т.е. уменьшает их летучесть, а, следовательно, повышает температуру кипения.

Молекула воды из-за sp^3-гибридизации орбиталей атома кислорода имеет угловую конфигурацию, а атомы водорода, соединенные с сильно-электроотрицательным атомом кислорода, определяют ее способность к установлению четырех водородных связей с соседними молекулами.



104°5’

Химические свойства H_2O

Вода – очень активный реагент по следующим причинам:

а) за счет ориентационного взаимодействия с полярными молекулами других веществ;

б) установления водородных связей;

в) проявления донорных свойств со стороны атома кислорода по отношению к частицам – акцепторам электронных пар;

г) электролитической диссоциации при обычных условиях (ионы H^+ гидратируются, образуя ионы H_3O^+).

1. При температуре выше 1000°С диссоциация водяного пара, но равновесие сдвинуто в сторону воды.

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 .$$

2. Оксиды металлов и неметаллов соединяются с водой, образуя основания и кислоты (гидрооксиды).

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

3. Некоторые соли образуют с водой кристаллогидраты. При растворении веществ с ионной структурой молекулы растворителя удерживаются около иона силами электростатического притяжения, т.е. за счет ион -дипольного взаимодействия.

Например: кристаллогидрат сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ - кристаллическая сода.

Гидраты, образующиеся в результате донорно-акцепторного взаимодействия (где ионы растворенного вещества выступают обычно в качестве акцепторов, а молекулы растворителя в качестве доноров электронных пар) представляют собой частный случай комплексных соединений.

Аквакомплексы – лигандами является вода, $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и др. Некоторые

аквакомлексы в кристаллическом состоянии удерживают кристаллизационную воду $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ – медный купорос.

4. Пероксид водорода. Окислительно - восстановительная двойственность H_2O_2

1. Строение молекулы. Структурная формула H - O – O - H. Энергия связи O-O (210 кДж/моль) почти в 2 раза меньше энергии связи O-H (468 кДж/моль). Из-за несимметричного распределения связей H - O молекула H_2O_2 сильно полярна. Между молекулами H_2O_2 возникает довольно прочная водородная связь, поэтому в обычных условиях H_2O_2 – сиропообразная светло-голубая жидкость с высокой температурой кипения равной 150°C. Температура плавления 0,41°C. Почти в 1.5 раза тяжелее воды, поверхностное натяжение (σ) больше, чем у H_2O.

В молекуле H_2O_2 связи между атомами кислорода и водорода полярны (вследствие смещения общих электронных пар к кислороду). В водных растворах – это слабая кислота, хоть и в незначительной степени распадается на ионы:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^- \qquad \text{I ст. } K_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-12}.$$

$$HO_2^- \rightleftarrows H^+ + O_2^{2-} \qquad \text{II ст. практически не протекает,}$$

т.к. подавляется диссоциацией H_2O, которая протекает в большей степени, чем H_2O_2. Сместить диссоциацию по 2-й ступени можно введением щелочи.

2. С некоторыми основаниями H_2O_2 взаимодействует непосредственно образуя соли, что подтверждает его кислотные свойства.

$$\mathbf{Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O}$$

соль

пероксида водорода

3. В отличие от воды пероксид водорода – непрочное соединение, разлагается даже при комнатной температуре (диспропорционирует на свету)

$$\mathbf{H_2O_2^{-1} + H_2O_2^{-1} = O_2^0 + 2H_2O^{-2}}$$

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

Неустойчивость H_2O_2 обусловлена непрочностью связи O - O.

Атомы кислорода в молекуле H_2O_2 связаны непосредственно друг с другом неполярной ковалентной связью. Связи O - H полярны. Поэтому молекула H_2O_2 также полярна.

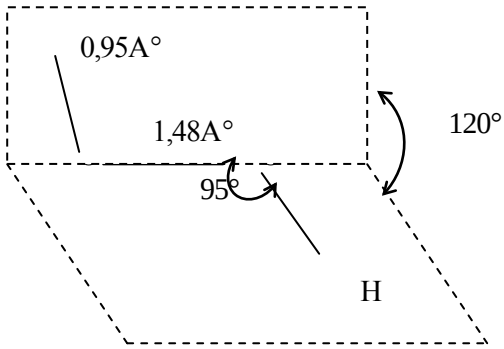
Пероксиды относят к классу солей. Как соли они могут вступать в реакцию обмена с кислотами:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

в отличие от оксидов

$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Этой реакцией пользуются для различия оксидов и пероксидов.



0.95 A^0 = 0,095нм
1,48 A^0 = 0,148нм

E_{O-O} = 210 кДж/моль E_{O-H} = 468 Дж/моль

Молекула нелинейна, две связи O - H расположены не симметрично, а в 2-х плоскостях под углом 120°. Поэтому полярность $\mu H_2O_2 > \mu H_2O$.

4. Окислительно-восстановительная двойственность H_2O_2

$$\underset{\text{окислитель}}{H_2O_2} + \underset{\text{восстановитель}}{2KI} = I_2 + 2KOH$$

$$\underset{\text{восстановитель}}{H_2O_2} + \underset{\text{окислитель}}{Ag^+{}_2O} = 2Ag^0 + O_2 + H_2O$$

$$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + I_2 + K_2SO_4$$

Na_2O_2 и K_2O_2 – используют для регенерации кислорода в подводных лодках и в изолирующих противогазах.

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

Наличие атомарного кислорода сообщает H_2O_2 и Na_2O_2 сильные окислительные свойства. Na_2O_2 способен гидролизоваться с образованием H_2O_2 по реакции

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

В связи с этим они находят применение для отбеливания шерсти, шелка, мехов.

Аптечная перекись водорода – 3% водный раствор H_2O_2, применяется как дезинфицирующее средство, (30% раствор называется пергидроль).

5. Биогенная роль элементов IA группы

Литий.

Недостаток лития в пищевом рационе способствует заболеваемости маниакально-депрессивными психозами, шизофренией и др. Для депрессивных больных характерен избыток, а для страдающих маниями – недостаток натрия в клетках. Роль же лития важна для выравнивания натрий -калиевого баланса в организмах больных.

Биологическая роль K и Na. Взаимосвязь ионов K и Na в биологических системах. Калий как необходимый элемент цитоплазмы, натрий как элемент межклеточных растворов

Содержание натрия в организме человека массой 70 кг составляет 60г. Из этого 44% натрия находится во внеклеточной жидкости и 9% - во внутриклеточной. Концентрация Na^+ внутри клетки приблизительно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости. Наоборот, концентрация K^+ приблизительно в 35 раз выше внутри клетки, чем вне ее.

Остальное количество находится в костной ткани, являющейся местом депонирования иона Na^+ в организме (около 40%). Натрий – основной внеклеточный ион, в организме находится в виде растворимых солее NaCl, Na_3PO_4, $NaHCO_3$, распределен в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, по

всему организму, глазной жидкости, пищеварительных соках, желчи, почках, легких, мозге. Натрий поддерживает постоянство осмотического давления и кислотно-основное равновесие (фосфатная буферная система $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$).

Натрий содержится в поваренной соли, овощах. Натрий концентрируют в больших количествах водоросли, ламинарии, фукусы. Высокие содержания натрия способна переносить сахарная свекла.

. В поддержании кислотно - щелочного равновесия в организме важнейшая роль принадлежит натрию. Его главная обязанность поддерживать нормальное кровяное давление, защищать организм от потери жидкости, влиять на мышечную активность.

Радиоактивный ^{24}Na используется в качестве метки для определения скорости кровотока и для лечения некоторых форм лейкимии.

NaCl – основной источник соляной кислоты для желудочного сока. Непрерывное, избыточное появление NaCl в организме способствует развитию гипертонии. Около 90% потребляемого натрия выводится мочой, а остальные – с потом и калом.

Изотонический раствор NaCl (0,9%) для инъекций вводят подкожно, внутривенно при обезвоживании организма и при интоксикациях, а также применяют для промывания глаз, слизистой оболочки носа, а также для растворения лекарственных препаратов.

Гипертонические растворы NaCl (3-5-10%) применяют наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран. Применение таких компрессов способствует, по законам осмоса, отделению гноя из ран и плазмолизу бактерий.

NaCl – используется для консервирования продукции сельского хозяйства (соления, квашения овощей).

NaOH – (каустическая сода) используется в мыловаренной, кожевенной, фармацевтической, текстильной промышленность и в сельском хозяйстве, 10%-ый раствор входит в состав силамина, применяемого в ортопедической практике для отливки огнеупорных моделей.

$NaHCO_3$ (питьевая, чайная сода) – применяют в виде полосканий, промываний при воспалительных заболеваниях глаз, слизистых оболочек верхних дыхательных путей. Действие основано на гидролизе, раствор имеет слабощелочную среду.

$$NaHCO_3 + H_2O \leftrightarrow NaOH + H_2CO_3.$$

При воздействии щелочей на микробные клетки происходит осаждение клеточных белков и вследствие этого гибель микроорганизмов. $NaHCO_3$ применяется в кондитерском деле, в медицине, в лабораторной практике.

$NaHCO_3$ – используют при повышенной кислотности (ацидоз), взаимодействует с кислыми продуктами, образуя натриевые соли органических кислот, которые выводятся с мочой, а CO_2 с выдыхаемым воздухом.

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$

– нейтрализуется избыточная соляная кислота. Слишком большая доза $NaHCO_3$ приводит к алкалозу, что не менее вредно, чем ацидоз.

Na_2CO_3 – (кальцинированная сода).

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – (кристаллическая сода), потребляется мыловаренной, стекольной, текстильной, бумажной, нефтяной промышленностью.

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова соль (мирабилит) или слабительное. Эта соль медленно всасывается из кишечника, что приводит к повышению осмотического давления и накоплению воды в кишечнике, содержимое его разжижается, и каловые массы быстрее выводятся из организма.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ - (бура) применяется наружно, как антисептическое средство для полосканий, спринцеваний, смазываний. Антисептическое действие аналогично $NaHCO_3$ и связано с гидролизом и с образованием противомикробного лекарственного средства борной кислоты.

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \leftrightarrow 4H_3BO_3 + 2NaOH$$

$NaNO_3$ – натриевая (чилийская) селитра, азотное удобрение с нитратной формой азота.

$Na_3[AlF_6]$ – криолит

Наибольшее практическое значение среди соединений натрия имеют: NaOH – каустическая сода, $NaHCO_3$ – питьевая

сода, Na_2CO_3 - кальцинированная сода, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – кристаллическая сода.

Калий.

Содержание калия в организме 70 кг приблизительно 160г. Калий - основной внутриклеточный катион, распространен по всему организму: печень, почки, сердце, костная ткань, мышцы, кровь, мозг. Ионы K^+ играют важную роль в физиологических процессах – сокращении мышц, функционировании сердца, проведении нервных импульсов. Калий антагонист натрия. Калий в отличие от натрия «работает» внутри клеток, где участвует в регулировании водного баланса. Необходим калий для нормальной работы сердечной мышцы.

Почти все соли калия хорошо растворимы в воде, но в отличие от солей натрия не содержат кристаллизационной воды. Вместе с азотом и фосфором, калий – один из основных элементов питания растений, при отсутствии его они погибают.

Забирают из почвы калий подсолнечник, лен, конопля и калий накапливается в их стеблях. Калий участвует в процессе фотосинтеза, приводит к снижению содержания сахаров в корнеплодах свеклы и крахмала в зерне, отмиранию листьев растений, снижению всхожести семян, восприимчивости к грибковым заболеваниям.

Na и K присутствуют в почвах в трех основных формах – необменной, обменной, водорастворимой. Основная масса щелочных металлов (более 99 %) в необменной форме. В обменной форме калия больше чем натрия, т.к. калий прочнее удерживается почвенными ионообменниками. Натрий входит в ППК только в солонцах и засоленных почвах. В почвенных растворах натрий преобладает над калием. Катионы Na^+ слабо удерживаются почвенными массами, мигрируют на далекие расстояния. Накапливаются в океанах, морях, соленых озерах.

Соли натрия накапливаются в почвах засушливых районов, вызывая засоление. Засоленные почвы (солонцы, солончаки, солоди) содержат много Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl. Для этих почв характерны щелочная среда, высокое осмотическое давление, так называемая физиологическая сухость. Это нарушает поступление воды в корни растений, вызывает их увядание и

гибель. Эти почвы подвергают нейтрализации и рассолонцеванию. Для этого вносят гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипсование).

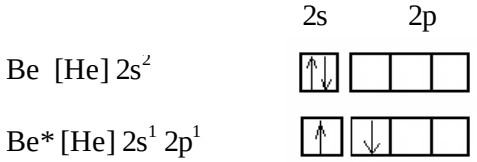
$$\square\square\!\!\!

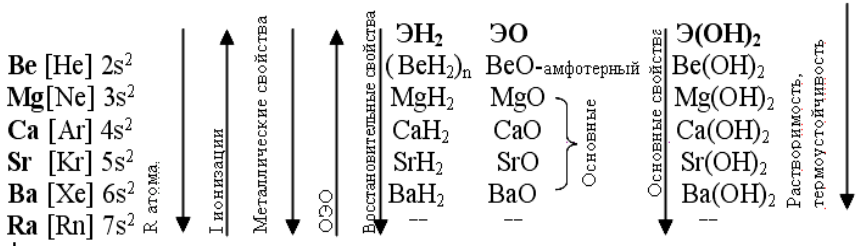
1. Общая характеристика элементов II А группы. Физические и химические свойства щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba), их бинарных соединений, гидроксидов и солей

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra – элементы II А группы, из них Ca, Sr, Ba, Ra – щелочноземельные металлы, т.к. их гидроксиды обладают щелочными свойствами.

Из всех этих элементов только бериллий – является моноизотопным, все остальные полиизотопны. Радий – единственный элемент этой подгруппы, для которого неизвестно ни одного устойчивого изотопа. Все 14 изотопов радиоактивны и среди них наиболее устойчив ^{226}Ra.

Атомы элементов на внешнем электронном уровне имеют по 2 электрона с противоположными спинами. В возбужденном состоянии один из двух внешних электронов занимает р-орбиталь (ns^1np^1), за счет чего атомы могут быть двухвалентными.





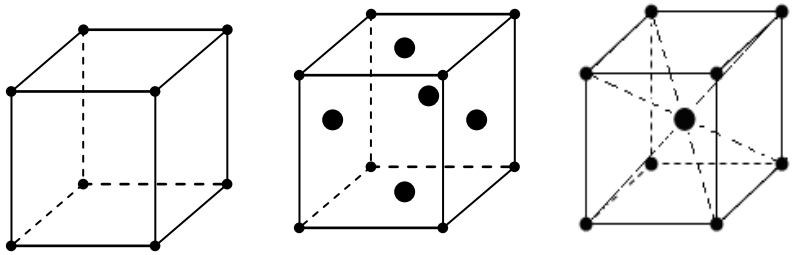
Радиусы атомов их меньше, чем у атомов щелочных металлов, поэтому потенциал ионизации больше. От Be(Mg) к Ra увеличивается радиус атома и иона, в соответствии с

этим усиливаются металлические свойства. Причем они менее выражены, чем у щелочных металлов.

У щелочноземельных металлов – тип металлических структур:Be, Mg – ГПУ (гексагональная плотная упаковка)

Ca, Sr – ГКУ (гранецентрированная кубическая упаковка)

Ba – ОЦКУ (объемно-центрированная кубическая упаковка)



ГПУ **ГКУ** **ОЦКУ**

Температура плавления и кипения бериллия, а также твердость значительно превосходит остальные элементы подгруппы, это связано с тем, что бериллий образует наиболее прочную кристаллическую решетку. Стандартный электродный потенциал уменьшается сверху вниз, соответственно. Восстановительная активность увеличивается от Be к Ra, но они менее активные восстановители, чем щелочные металлы.

Незакономерное изменение физических свойств: плотности, температуры плавления, температуры кипения обусловлены существенными различиями в строении пространственных кристаллических решеток.

В свободном состоянии это легкие металлы, тверже щелочных, самый мягкий барий, имеют серебристо-белый цвет.

Для элементов II-А группы характерна степень окисления +2, соединения со степенью окисления +1 – неустойчивы.

Все окисляются на воздухе и бериллий, и магний покрываются плотной пленкой оксидов, защищающей их от

воздействий. Но остальные металлы взаимодействуют с кислородом воздуха более энергично, поэтому хранят также как и щелочные.

При нагревании все металлы сгорают на воздухе с образованием оксидов.

$$2Mg + O_2 \xrightarrow{t} 2MgO$$

При высоких температурах взаимодействуют с азотом, образуя нитриды.

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{t} Mg_3N_2$$

$$Ca + S = CaS$$

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2$$

$$Ca + 2C = CaC_2$$

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

$$Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

Взаимодействуют с водой, вытесняя водород, все кроме бериллия, магний реагирует медленно и только при высоких температурах, а остальные бурно, т.к. в ряду стандартных электродных потенциалов находятся левее водорода.

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

$$Ba + H_2O = BaO + H_2\uparrow$$

Магний сначала образует оксид, а затем гидроксид.

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

Магний покрыт оксидной плёнкой MgO, который растворяется в H_2O при нагревании.

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{t} MgO + H_2O$$

$$MgCO_3 \xrightarrow{t} MgO + CO_2$$

Гидролиз бинарных соединений (при нагревании)

$$\mathbf{CaS + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2S\uparrow}$$
$$\mathbf{Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow}$$
$$\mathbf{CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow}$$
$$\mathbf{CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow}$$
$$\mathbf{Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow}$$
$$\mathbf{Mg_2Si + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + SiH_4\uparrow}$$

Ca, Sr, Ba легко взаимодействуют с водородом, а Be, Mg – не взаимодействуют.

Наряду с обычными оксидами в отличие от Be и Mg образуют пероксиды

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaO_2 + 2H_2O$$
$$BaO + 1/2O_2 \rightarrow BaO_2$$

Гидроксиды щелочноземельных металлов – сильные основания (щелочи). $Be(OH)_2$ - амфолит.

$Mg(OH)_2$ – как основание средней силы хорошо растворяется в кислотах и в растворах солей аммония

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_4OH.$$

С ростом ионных радиусов $Э^{2+}$ в ряду Be-Ba растет растворимость гидроксидов и усиливаются основные свойства в ряду $Ca(OH)_2$ – $Sr(OH)_2$ –$Ba(OH)_2$. Об этом можно судить по значениям ΔG^0_{298} образования $ЭCO_3$ в реакции:

$$Э(OH)_2 + CO_2 = ЭCO_3 + H_2O \quad \Delta G^0_{298}$$

	$BeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
ΔG^0_{298},кДж/моль	25,1	-38,1	-74,9	-110,0	-128,0

Малорастворимые гидроксиды бериллия и магния получают с помощью реакций обмена между солями этих металлов и щелочами.

$$\mathbf{MgCl_2 + 2KOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl}$$

Гидроксиды рассматриваемых элементов разлагаются при нагревании.

$$Ba(OH)_2 \overset{t}{=} BaO + H_2O$$

Из разбавленых кислот (кроме HNO_3) эти металлы вытесняют водород

$$2HCl + Э = ЭCl_2 + H_2 \uparrow$$

$$H_2SO_4 + Э = ЭSO_4 + H_2 \uparrow;$$

разбавленную HNO_3 восстанавливают до иона аммония, концентрированную как активные металлы до N_2O

$$4Э + 10\underset{разб}{HNO_3} = 4Э(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$4\overset{0}{Ca} + 10\overset{+5}{HNO_3}_{разб} = \overset{-3}{NH_4}NO_3 + 4\overset{+2}{Ca}(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Способы получения

Получение бериллия.

1. Из оксидов, фторидов пирометаллургическим методом, т.е. при высокой температуре (восстановители – CO, C, Mg).

$$BeO + CO \rightarrow Be + CO_2$$

$$BeO + C \rightarrow Be + CO$$

$$BeF_2 + Mg \rightarrow Be + MgF_2$$

2. Электролиз расплавов солей.

$$\underset{расплав}{BeCl_2} \rightarrow Be + 2Cl^-$$

$$K(-)\ Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$$

$$A(+)\ 2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$$

Получение магния из оксидов восстановлением C и Si

$$MgO + C \xrightarrow{t} Mg + CO$$

$$2MgO + Si \xrightarrow{t} 2Mg + SiO_2$$

$Mg + H_2 \neq$

Ca - электролизом расплавов солей, Sr и Ba- алюмотермией

$$3SrO + 3Al \xrightarrow{t} 3Sr + Al_2O_3$$

$$3BaO + 2Al \xrightarrow{t} 3Ba + Al_2O_3$$

Растворимость солей:

Хорошо растворимы: хлориды, бромиды, иодиды и нитраты.

Плохо растворимы сульфаты (кроме $MgSO_4$), карбонаты, фосфаты, силикаты. Сульфиты – малорастворимы в воде и сильно гидролизуются.

Все соли бария токсичны, применяются в сельском хозяйстве как инсектициды – яды для борьбы с вредными насекомыми ($BaCl_2$, $BaCO_3$).

2. Особенности бериллия

Также как литий отличается от элементов I-A группы, Be – отличается от элементов II-A группы.

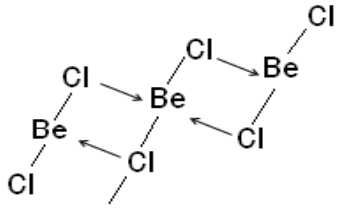
Атом Be имеет на предвнешнем электронном уровне только два электрона, в отличие от остальных элементов II-A группы, у которых их по 8. У него наименьший радиус. Поэтому Be проявляет диагональное сходство с Al.

Be и его аналоги при нагревании с галогенами образуют галогениды $ЭГ_2$. Их получают также действуя НГ на металл или на $Э(OH)_2$.

$$Be + Cl_2 \rightarrow BeCl_2$$

$ЭГ_2$ – кристаллические вещества.

В молекуле $BeCl_2$ в наружном слое 4 электрона. Be – может быть акцептором электронных пар и образовывает две связи по донорно-акцепторному механизму. Cl – донор электронной пары.



В итоге при конденсации $BeCl_2$ образуются линейные полимерные цепи. Бериллий образует бинарные соединения:

$$\mathbf{Be + O_2 = 2BeO}$$

$$\mathbf{Be + S \xrightarrow{t} BeS}$$

$$Be + H_2 \neq$$

$$3Be + N_2 \overset{t=900°C}{=} Be_3N_2$$

и разлагаются водой

$$Be_3N_2 + 6H_2O = 3Be(OH)_2 + 2NH_3 \uparrow$$

В обычных условиях бериллий не образует простых ионов, как и для алюминия, для него характерны катионные и анионные комплексы, где координационное число Be равно 4 ($К_{ч.Be} = 4$); в водных растворах не существует иона Be^{2+} так как он гидратирован.

Также как и алюминий бериллий обладает амфотерными свойствами, растворяется и в кислотах и в щелочах

$$Be + 2HCl + 4H_2O \rightarrow [Be(H_2O)_4]Cl_2 + H_2 \uparrow$$

$$Be + 2H^+ + 4H_2O = [Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2\uparrow$$

$$Be + 2KOH + 2H_2O = K_2[Be(OH)_4] + H_2 \uparrow$$

$$Be + 2OH^- + 2H_2O = [Be(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$$

Be пассивируется концентрированной азотной и серной кислотами, но при нагревании реагируют с этими кислотами:

$$Be + H_2SO_{4k} \xrightarrow{t} BeSO_4 + H_2S + H_2O$$

$$Be + H_2SO_{4р} \longrightarrow BeSO_4 + H_2 \uparrow$$

$$Be + HNO_{3р} \longrightarrow Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$

Амфотерный оксид Be взаимодействует при сплавлении как с кислотными так и с основными оксидами.

$$BeO + Na_2O \overset{t}{=} Na_2BeO_2 \text{ (бериллат натрия)}$$

$$2BeO + SiO_2 \overset{t}{=} Be_2SiO_4 \text{ (ортосиликат бериллия).}$$

Как и оксид, амфотерны сульфиды и галогениды бериллия.

$$\mathbf{BeS + Na_2S \rightarrow Na_2BeS_2}$$
$$\text{кис.} \quad \text{осн.}$$
$$\mathbf{BeS + SiS_2 \rightarrow Be_2[SiS_4]}$$
$$\text{осн.} \quad \text{кис.}$$
$$\mathbf{BeF_2 + NaF \rightarrow Na_2[BeF_4]}$$
$$\text{кис.} \quad \text{осн.}$$
$$\mathbf{BeF_2 + SiF_4 \rightarrow Be[SiF_6]}$$
$$\text{осн.} \quad \text{кис.}$$

Амфотерен и гидроксид бериллия

$$Be(OH)_2 + 2HCl + 2H_2O = [Be(H_2O)_4]Cl_2$$

$$Be(OH)_2 + 2KOH = K_2[Be(OH)_4]$$

Соль бериллия, образованную слабой кислотой, можно получить только непосредственно соединением элементов, но нельзя получить смешиванием водных растворов, так как идет совместный гидролиз солей.

Все соединения Be токсичны. С учетом особенностей его свойств, применяется в атомной технике, электронике.

3. Жесткость воды, ее влияние на живые организмы.

В природных водах содержатся соли кальция, например, благодаря растворимости гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В присутствии CO_2 растворяются в воде карбонаты кальция и магния

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O = Mg(HCO_3)_2$$

Вода, в которой много растворимых солей Ca и Mg считается жесткой. Жесткость воды выражается числом миллиэквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{+2}, содержащихся в 1 л H_2O.

$$Ж = \frac{[Ca^{+2}]}{20,04} + \frac{[Mg^{+2}]}{12,16}$$ **(мг- экв/л),**

где $[Ca^{+2}]$ и $[Mg^{+2}]$ - концентрация Ca^{+2} и Mg^{+2} (мг-экв/л).

Вода считается мягкой, если в литре воды содержание кальция и магния менее 4 мг-экв/л, средней 4-8, жесткой 8-12, очень жесткой – более 12 мг-экв/л.

В жесткой воде мыло плохо пенится, снижается его моющие действия, т.к. соли Ca и Mg образуют с ним нерастворимые соединения. Мыло – Na-соли высокомолекулярных кислот, натрий замещается на Ca^{2+} и образуется осадок.

В жесткой воде плохо развариваются овощи. У животных нарушается Ca-Mg обмен.

Только растворимые соли Ca и Mg обуславливают жесткость воды. Различают **временную** и **постоянную жесткость** воды. **Временная (карбонатная) жесткость** воды связана с наличием в воде растворимых гидрокарбонатов Ca и Mg. Ее устраняют нагреванием (кипячением).

$$Ca(HCO_3)_2 \overset{t}{=} CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \overset{t}{=} MgCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

или добавлением известковой воды, фосфатов

$$Ca(HCO_3) + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$, или

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3Na_2CO_3 + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$$

Устранить жесткость – значит получить нерастворимые соли. При этом образуется накипь $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Накипь плохо проводит тепло, вызывает увеличение расхода топлива.

Постоянная жесткость обусловлена наличием в растворе Ca и Mg-солей сильных кислот – сульфатов, хлоридов. Кипячением она не устраняется. Постоянная жесткость удаляется добавлением соды и извести

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ca\,SO_4 \downarrow$$

Общая жесткость – сумма временной и постоянной жесткости.

Общую жесткость можно удалить действием соды и известкового молока (содово-известковый способ).

$$Ca(HCO_3) + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + 2NaCl.$$

Все это химические способы устранения жесткости.

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} можно удалить из воды посредством катионитов (ионообменных смол), сложных веществ, нерастворимых в воде, способных обменивать свои катионы.

$Ca^{2+} + Na_2R = 2Na^+ + CaR$ (R – сложный кислотный остаток)

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} из воды переходят в катиониты.

Для восстановления катионита, его промывают концентрированным раствором NaCl, катионит потом снова можно использовать для очистки воды.

$$CaR + 2NaCl = Na_2R + CaCl_2$$

4. Важнейшие соединения элементов II-А группы

BeO, MgO – для производства огнеупорных материалов, **MgO** – жженая магнезия, применяется для нейтрализации при отравлении кислотами, входит в состав зубных порошков.

CaO – негашеная известь.

BaO_2 – для производства H_2O_2 и как отбеливающее средство.

$Ca(OH)_2$ – гашенная известь (известковое молоко) дешевое растворимое основание.

$CaCO_3$ – карбонат кальция – главная составная часть известняка, мела, мрамора. Служит для производства (негашеной, гашеной и хлорной извести).

$CaSO_4$ – используют для штукатурных работ, в медицине для изготовления отливочных форм и слепков, наложения повязок при переломах.

$2CaSO_4 \cdot H_2O$ – алебастр (в строительстве)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс (в строительстве)

$CaCl_2$ – широко применяется в медицине для внутренних инъекций.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, **$MgCl_2 \cdot 6H_2O$** – применяются в медицине (слабительное)

Раствор **$Ba(OH)_2$** – баритовая вода – лабораторный реактив для открытия CO_2.

$Ba(NO_3)_2$ – в пиротехнике.

5. Биогенная роль элементов II-А группы. Применение в сельском хозяйстве

Кальций – микроэлемент.

Кальцию принадлежит исключительно важная биогенная роль. Он необходим организмам для скелетообразования, костной ткани, зубов, сердечной и нервной деятельности.

Кальций играет большую роль в процессах фотосинтеза, образования белков, различных органических кислот. В животных организмах его присутствие необходимо для свертывания крови, осаждения казеина (сложного белка) при действии сычужного фермента. Избыток ионов кальция подавляет возбудимость мышечной ткани и нервных волокон, повышает тонус сердечной мышцы, действие нервной системы.

Радиоактивный изотоп кальция (^{45}Ca) широко используется в биологии и медицине при изучении процессов минерального обмена в живых организмах, процессов усвоения кальция растениями.

Многие растения являются кальцефильными, например европейская лиственница, европейская пихта, пушистый дуб.

Для своего развития они требуют повышенные концентрации кальция в почвах с нейтральной или слабощелочной средой.

Ион Ca^{2+} - антагонист иона Mg^{2+}, Ca^{2+} в отличие от Mg^{2+} является внеклеточным катионом. При поступлении избытка солей Mg наблюдается усиленное выделение кальция из костной ткани.

Основная масса Ca находится в костной и зубной тканях. Ca, вводимый с пищей только на 50% всасывается в кишечнике. Плохое всасывание является следствием образования труднорастворимого $Ca_3(PO_4)_2$. Кальций не используется внутри клетки, он выступает в качестве строительного материала в организме, в костях, зубах. Скелет – основное хранилище кальция в организме.

Нарушение нормального обмена веществ приводит к отложениям различных кальциевых солей в различных органах (образование «камней», глаукомы, артериосклеротические изменения сосудов и др.). Ионы кальция участвуют в обмене веществ, они поддерживают в норме свертываемость крови.

Ежедневная нормальная доза кальция для здорового человека составляет 1 г. Кальций содержит шпинат, молочный продукты, сыр, абрикосы.

Ca – почвообразующий элемент. Почвы с высоким содержанием Ca отличаются хорошей структурой и высоким плодородием. Почвы бедные Ca наоборот имеют высокую кислотность.

Почвы редко нуждаются в увеличении содержания Ca^{2+} и Mg^{2+}. Но карбонаты Ca и Mg вносят в почвы для химической мелиорации – устранение избыточной кислотности **(известкование**) и устранение избыточной щелочности **(гипсование).**

$$\textbf{ППК } H_2^{+} + CaCO_3 = \textbf{ППК } Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$\textbf{ППК } Na_2^{+} + Ca^{2+} + SO_4^{2-} = \textbf{ППК } Ca^{2+} + 2Na^{+} + SO_4^{2-}$$

Хорошо растворимый Na_2SO_4 вымывается из почвы.

Магний – необходимая часть молекулы хлорофилла растений, без которого не могут происходить процессы фотосинтеза и развитие растительного мира.

Магниевое микроудобрение – доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$.

В растениях магний участвует также в превращениях фосфорных соединений, в образовании жиров, в синтезе и распаде углеводов. При недостатке магния в почвах у растений возникают заболевания – хлороз (разрушение хлорофилла, обесцвечивание хлоропласта), у животных мышечные судороги, наблюдается остановка роста конечностей. Белое вещество мозга содержит Mg больше, чем серое, спинной мозг больше, чем головной. Богаты Mg абрикосы, персики, цветная капуста, картофель, помидоры. Магний содержат орехи, мед, морские продукты, хлеб из обойной муки, фасоль, горох, овсяная и гречневая крупа.

Стронций – концентрируется в костях, частично заменяя кальций. Радиоактивный изотоп ^{90}Sr вызывает лучевую болезнь. Он поражает костную ткань и в особенности костный мозг. Накопление ^{90}Sr в атмосфере и в организме способствует развитию лейкемии и рака костей. Применение ЭДТА для удаления ^{90}Sr приводит к дополнительному вымыванию Са из костей. Поэтому используют не кислоту, а Na_2СаЭДТА – комплекс.

Избыток стронция вызывает ломкость костей, стронциевый рахит и др. Причина – замена кальция костного вещества стронцием: ион стронция легко вымывается из костей и наступает их разрушение.

ЛЕКЦИЯ 3

Тема: р – Элементы III группы

1. Общая характеристика элементов III -А группы.

Известно 30 р - элементов в периодической системе, это элементы, расположенные в III-А - VIII-А группах. У р - элементов заполняется электронами р- подуровень внешнего электронного уровня.

III-А группа – B, Al, Ga, In, Tl – характеризуются наличием 3-х электронов в наружном электронном слое атома, причем у бора на предвнешнем слое атома – 2 электрона, у алюминия – 8 электронов, Ga, In, Tl – 18 электронов. III группа самая элементоемкая – содержит 37 элементов, включая лантаноиды и актиноиды. Все элементы металлы, за исключением бора.

При переходе от Al к Ga радиус атома уменьшается. Это связано с тем, что у Ga заполнение p - подуровня начинается после того, как заполняется $3d^{10}$ электронная оболочка. Под действием $3d^{10}$ - электронов электронная оболочка всего атома сжимается и размер атома уменьшается (эффект d - сжатия).

Монотонного (последовательного) изменения металлических свойств не наблюдается. Металлические свойства резко усиливаются при переходе от бора к алюминию, несколько ослабевают у галлия, и вновь постепенно растут при переходе к таллию. Обусловлено это тем, что атома Ga происходит сжатие электронной оболочки за счет d –электронов (эффект d – сжатия) , In, Tl (в отличие от B и Al) содержат по 18 электронов на предпоследнем слое. Поэтому нарушается линейное изменение свойств (rат, Tпл и т.п.) от Al к Ga.

Температура кипения закономерно уменьшается от B к Tl. Температура плавления незакономерно из-за особенностей строения кристаллической решетки.

Самый легкоплавкий металл – Ga (Tпл = 29,8°C).

В невозбужденном состоянии конфигурация внешнего уровня $\mathbf{ns^2np^1}$, в возбужденном состоянии - ns^1np^2.

В невозбужденном состоянии имеется 1 неспаренный электрон, однако соединения большинства этих элементов, в которых их степень окисления +1, очень неустойчивы и наиболее характерна для них степень окисления +3 в возбужденном состоянии, т.к. на перевод электрона из s-состояния в p - надо немного энергии.

	2s	2p			
$_5B\ 2s^2 2p^1$	↑↓	↑			(+1)
$_5B\ 2s^1 2p^2$	↑	↑	↓		(+3)

B – неметал, Al – еще не типичный металл, Ga, In, Tl –типичные металлы. Соединения: $ЭH_3$, $Э_2O_3$, $Э(OH)_3$.

B	**[He] $2s^2 2p^1$**	**B_2H_6**	растет восстановительная способность, устойчивость
Al	**[Ne]$3s^2 3p^1$**	**$(AlH_3)_n$**	
Ga	**[Ar]$4s^2 4p^1$**	**$(GaH_3)_n$**	
In	**[Kr]$5s^2 5p^1$**	**$(InH_3)_n$**	
Tl	**[Xe]$6s^2 6p^1$**	**TlH_3**	

$Э_2O_3$

B_2O_3 кислотный оксид

Al_2O_3 амфотерный оксид

Ga_2O_3 амфотерный оксид (с преобладанием основных свойств)

In_2O_3 амфотерный оксид (с преобладанием основных свойств)

Tl_2O (Tl_2O_3) основной оксид

$Э(OH)_3$

H_3BO_3	ортоборная кислота	нарастают основные свойства
$Al(OH)_3$	амфотерный гидроксид	
$Ga(OH)_3$	амфотерный гидроксид	
$In(OH)_3$	амфотерныйгидроксид	
TlOH	основной гидроксид	

Образуют соединения с галогенами $ЭГ_3$, серой $Э_2S_3$, азотом ЭN.

Много общего имеет химия кислородных соединений бора и кремния: кислотная природа оксидов и гидроксидов,

способность образовывать многочисленные полимерные структуры, стеклообразование оксидов.

2. Бор. Получение. Химические свойства

Бор по своим свойствам наиболее схож с элементом IV-А группы кремнием («диагональное сходство»).

Бор – кристаллическое вещество, черного цвета, тугоплавкое при t = 2300 С.

Наиболее распространены две модификации бора: аморфный и кристаллический. Аморфная модификация наиболее реакционноспособна.

Получение бора

1. Термическое разложение гидридов бора:

$$B_2H_6 \xrightarrow{t} 2B + 3H_2$$

2. Магнийтермией из оксида бора:

$$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{t} 3MgO + 2B$$

$$B_2O_3 + Zn \xrightarrow{t} ZnO + B$$

3. Из хлорида бора:

$$2BCl_3 + 3Zn \xrightarrow{t} 3ZnCl_2 + 2B$$

Непосредственно активно бор реагирует только со фтором, однако при нагревании протекает взаимодействие с кислородом, азотом, углеродом.

$$B + 2F_2 \rightarrow BF_4$$

$$4B + 3O_2 \xrightarrow{t} 2B_2O_3$$

$$2B + N_2 \xrightarrow{t} 2BN$$

$$4B + 3C \xrightarrow{t} B_4C_3$$

Бор реагирует с горячими концентрированными кислотами H_2SO_4 и HNO_3

$$B + H_2SO_{4конц.} \rightarrow H_3BO_3 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$B + HNO_{3конц.} \rightarrow H_3BO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

Со щелочами реагирует только в присутствии сильных окислителей:

$$B + NaOH + H_2O_2 \rightarrow NaBO_2 + H_2O$$

Однако аморфный бор может реагировать со щелочами при кипячении:

$$B_{аморфн.} + NaOH \xrightarrow{t} NaBO_2 + H_2\uparrow$$

$$SiO_2 + B \rightarrow Si + B_2O_3$$

Галогениды бора

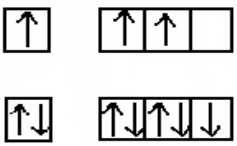
	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
	газ	газ	жидкость	твердый
$E_{связи}$ кДж	644	443	376	284

→ устойчивость падает

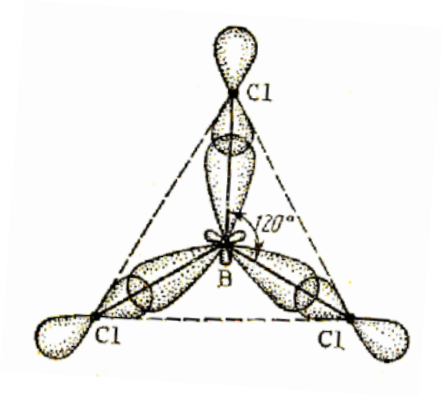
BCl_3 образуется посредством взаимодействия трех электронов атома бора в возбужденном состоянии. Образуется три связи по спин - валентному (обменному) механизму.

B*

3Cl



Тип гибридизации бора – sp^2



Так как в галогениде $BГal_3$ имеется свободная орбиталь за счет атома бора, то в этом случае молекула $BГal_3$ может быть акцептором электронной пары и участвовать в образовании связи по донорно-акцепторному механизму.

□ $BF_3 + :F^- \rightarrow [F_3B \quad [F]^- \rightarrow [BF_4^-]$ атом бора (sp^3 гибридизация)

Ион имеет тетраэдрическую

□ $BF_3 + NH_3 \rightarrow BF_3 \cdot NH_3$ (валентность бора = 4)

Галогениды бора имеют кислотный характер и гидролизуются:

$$\mathbf{BCl_3 + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + HCl}$$

$$\mathbf{BF_4 + HF \rightarrow H[BF_4]}$$ (сильная кислота)

Кислотные галогениды реагируют с основными галогенидами:

$$\mathbf{BF_3 + NaF = Na[BF_4]}$$

С водородом бор непосредственно не реагирует. Гидриды бора получают не прямым взаимодействием с водородом, а косвенным путем.

Например, действием соляной кислоты на борид магния.

$$Mg_3B_2 + 6HCl \rightarrow B_2H_6\uparrow + 3MgCl_2$$

Получается смесь бороводородов (боранов). Бораны известны газообразные, жидкие и твердые.

B_2H_6 – диборан – газ

B_4H_{10} – тетраборан – жидкость

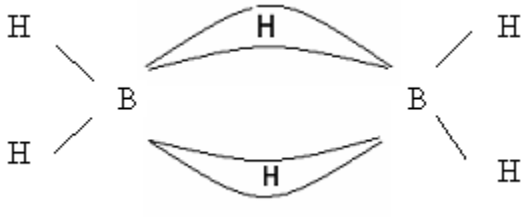
$B_{10}H_{14}$ – твердый боран.

Они имеют неприятный запах и очень ядовиты. Большинство из них самовоспламеняются и разлагаются водой.

$$2B_4H_{10} + 11\ O_2 = 4B_2O_3 + 10\ H_2O$$

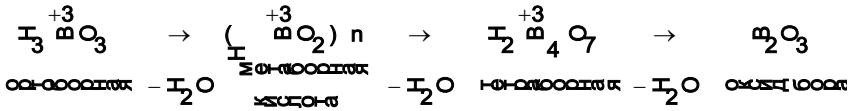
$$B_2H_6 + 6\ H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2\uparrow$$

В молекулах бороводородов атомы бора связаны водородными «мостиками».



Бораны – особый вид соединений, в них образуется электроннодефицитная связь. В их молекулах электронов меньше, чем необходимо для образования двухэлектронных связей. Это так называемая «банановая связь», образуется в результате перекрывания двух sp^3-гибридных орбиталей атомов бора и одной s-орбитали атома водорода. Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора общую двухэлектронную трехцентровую связь B – H – B.

Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов.



при температуре $H_3BO_3 \rightleftarrows HBO_2 + H_2O$

$$4HBO_2 = H_2B_4O_7 + H_2O$$

$$H_2B_4O_7 = 2B_2O_3 + H_2O$$

$$H_2B_4O_7 \leftrightarrow 2H^+ + B_4O_7^{2-}$$

(кислых солей не образует)

В отличие от обычных кислот ортоборная кислота не отщепляет Н+, а вызывает смещение равновесия диссоциации воды, присоединяя за счет донорно-акцепторного взаимодействия ОН-, выступает в роли **одноосновной.**

$$B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H^+ \quad К_д = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$$

Координационное число бора по кислороду равно 3, поэтому кислородные соединения бора образуют полимерные соединения (полибораты).

Все кислоты превращаются в ортоборную:

$$HBO_2 + H_2O \rightarrow H_3BO_3$$

$$H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

Если ортоборная наиболее устойчивая кислота, то соли ее не существуют в обычных условиях по сравнению с солями мета- и тетраборной кислот. Так при действии на раствор борной кислоты гидроксидом натрия получается не ортоборат, а тетраборат натрия (при недостатке NaOH) или метаборат (в избытке NaOH):

$$2NaOH_{нед} + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7\,H_2O$$

$$NaOH_{изб} + H_3BO_3 = NaBO_2 + 2H_2O$$

При избытке щелочи образующийся тетраборат натрия превращается в метаборат натрия:

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH_{изб} = 4NaBO_2 + H_2O$$

Кислотный гидролиз тетрабората натрия приводит к образованию ортоборной кислоты:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5\ H_2O = 2NaCl + 4\ H_3BO_3$$

3. Алюминий

По содержанию в земной коре занимает первое место среди металлов и третье среди всех элементов, после кислорода и кремния.

Металлические свойства его выражены сильнее, чем у бора. Химические связи алюминия с другими металлами в основном ковалентного характера. Тип кристаллической структуры - ГПУ.

В отличие от бора атом алюминия имеет свободные d-подуровни на внешнем уровне. У Al^{3+} небольшой радиус и довольно высокий заряд, за счет чего он является комплексообразователем с координационным числом 4 или 6. Соединения Al более устойчивы, чем бора.

Получение алюминия

В промышленности Al получают электролизом расплава Al_2O_3 в криолите (Na_3AlF_6)

$$Al_2O_3 \rightarrow Al^{+3} + AlO_3^{-3}$$

$$K\ (-)\ \ Al^{+3} + 3e = Al^0$$

$$A\ (+)\ \ 2AlO_3^{-3} - 6e = Al_2O_3 + \frac{3}{2}O_2$$

Ga, In, Tl – рассеянные элементы, встречаются в оксидных и сульфидных рудах. В этом случае соответствующие соединения концентрируют и действуют восстановителями.

$$Э_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Э + 3H_2O$$

$$Э_2O_3 + CO \rightarrow 2Э + CO_2$$

Химические свойства алюминия

1. Не взаимодействует с H_2.
2. Как активный металл реагирует почти со всеми неметаллами без нагревания, если снять оксидную пленку.

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$$

$$Al + P \rightarrow AlP$$

3. Реагирует с H_2O:

Алюминий – активный металл с большим сродством к кислороду. На воздухе покрывается защитной пленкой оксида. Если пленку уничтожить, то алюминий активно взаимодействует с водой.

$$2Al + 6H_2O \xrightarrow[Al_2O_3]{снять} 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

$$\left.\begin{array}{l} Al - 3e = Al^{3+} \\ 2H^+ + 2e = H_2^0 \end{array}\right| \begin{array}{l} 2 \\ 3 \end{array}$$

4. С разбавленными кислотами:

$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

С концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 при обычных условиях не реагирует, а только при нагревании.

5. Со щелочами:

$$2Al + 2NaOH \xrightarrow{t} 2NaAlO_2 + 3H_2$$

С водными растворами щелочей алюминий образует комплексы:

$$2Al + 2NaOH + 10\ H_2O = 2Na^+[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + 3H_2\uparrow$$

$$\begin{array}{l|l} Al^0 - 3\bar{e} = Al^{3+} & 2 \\ 2H^+ + 2\bar{e} = H_2 & 3 \end{array}$$

или $Na[Al(OH)_4]$,

$Na_3[Al(OH)_6]$, $Na_2[Al(OH)_5]$ – гидроксоалюминаты. Продукт зависит от концентрации щелочи.

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

Al_2O_3 (глинозем) встречается в природе в виде минерала корунда (по твердости близок к алмазу). Драгоценные камни рубин и сапфир – тоже Al_2O_3, окрашенный примесями железа, хрома

Оксид алюминия – амфотерен. При сплавлении его со щелочами получаются соли метаалюминиевой кислоты $HAlO_2$. Например:

$$Al_2O_3 + 2KOH \overset{t}{=} 2KAlO_2 + H_2O.$$

Также взаимодействует с кислотами

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O.$$

Белый студенистый осадок **гидроксида алюминия** растворяется как в кислотах

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3\,H_2O,$$

так и в избытке растворов щелочей, проявляет амфотерность

$$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O = Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

При сплавлении со щелочами гидроксид алюминия образует соли метаалюминиевой или ортоалюминиевой кислот

$$NaOH + Al(OH)_3 \overset{t}{=} NaAlO_2 + 2H_2O$$

$$3NaOH + Al(OH)_3 = Na_3AlO_3 + 3H_2O.$$

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{t} Al_2O_3 + H_2O$$

Соли алюминия сильно гидролизуются. Соли алюминия и слабых кислот превращаются в основные соли или подвергаются полному гидролизу:

$$AlCl_3 + HOH \leftrightarrow AlOHCl_2 + HCl$$

$\mathbf{Al^{+3} + HOH \leftrightarrow AlOH^{+2} + H^{+}}$ pH>7 протекает по I ступени, но при нагревании может протекать и по II ступени.

$$\mathbf{AlOHCl_2 + HOH \leftrightarrow Al(OH)_2Cl + HCl}$$
$$\mathbf{AlOH^{+2} + HOH \leftrightarrow Al(OH)_2^{+} + H^{+}}$$

При кипячении может протекать и III ступень

$$\mathbf{Al(OH)_2Cl + HOH \leftrightarrow Al(OH)_3 + HCl}$$
$$\mathbf{Al(OH)_2^{+} + HOH \leftrightarrow Al(OH)_3 + H^{+}}$$

$$Al_2S_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6HOH = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow.$$

Соли алюминия хорошо растворимы.

$AlCl_3$ – хлорид алюминия является катализатором при переработке нефти и различных органических синтезах.

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – сульфат алюминия применяется для очистки воды от коллоидных частиц, захватываемых $Al(OH)_3$ образовавшихся при гидролизе и снижении жесткости

$$\mathbf{Al_2(SO_4)_3 + Ca(HCO_3)_2 = Al(OH)_3 + CO_2\uparrow + CaSO_4\downarrow}$$

В кожевенной промышленности служит протравой при крошении хлопчатобумажных тканей – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ –сульфат калия-алюминия (алюмокалиевые квасцы).

Основное применение алюминия – производство сплавов на его основе. Дюралюмин – сплав алюминия, меди, магния и марганца.

Силумин – алюминий и кремний.

Основное их достоинство – малая плотность, удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии. Из алюминиевых сплавов изготавливают корпуса искусственных спутников Земли и космических кораблей.

Используется алюминий как восстановитель при выплавке металлов (алюминотермия)

$$\mathbf{Cr_2O_3 + 2\,Al \overset{t}{=} 2Cr + Al_2O_3.}$$

Также применяют для термитной сварки металлических изделий (смесь алюминия и оксида железа Fe_3O_4) называемая термитом дает температуру около 3000°С.

При движении от Ga к Tl кислотные свойства оксидов ослабевают, а основные усиливаются. В связи с этим Tl_2O_3 не взаимодействует со щелочами. Устойчивость оксидов сверху вниз падает. Tl_2O_3 при небольшом нагревании разлагается. Tl_2O растворяется в H_2O.

$$\mathbf{Tl_2O + H_2O \rightarrow 2TlOH} \quad \text{TlOH – щелочь}$$

По размерам ион Tl^{+1} близок к иону K^+, отсюда близость свойств этих соединений. Получают их из оксидов восстановлением H_2(CO). У Ga как и у алюминия амфотерные свойства.

$$\mathbf{Ga + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Ga(OH)_4] + H_2}$$

Могут реагировать с галогенами:

$$\mathbf{Tl + Cl_2 \rightarrow TlCl}$$
$$\mathbf{Tl + Cl_2 \rightarrow TlCl_3}$$
$$\mathbf{Ga + Cl_2 \rightarrow GaCl_3}$$

Соединения Ga, In, Tl – ядовиты.

4. Биогенная роль элементов III А группы

Все элементы III-А группы относятся к примесным микроэлементам. Массовая доля их в организме человека приблизительно 10^{-5}%. Биологическое действие их недостаточно изучено. Бор концентрируется в легких (0,34 мг), щитовидной железе (0,3 мг), селезенке (0,26 мг), печени, мозге (0,22 мг), почках, сердечной мышце. Имеются данные, что бор снижает активность адреналина.

Алюминий концентрируется в сыворотке крови, легких, печени, почках, костях, ногтях, волосах. Al^{+3} замещает Ca^{+2}, Mg^{+2}. (У них одинаковые координационные числа, равные 6, радиус атома и энергия ионизации). Избыток Al в организме тормозит синтез гемоглобина.

Tl – весьма токсичный элемент, так как подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы -SH, наблюдается выпадение волос. Ионы Tl^+ и K^+ являются синергистами (совместно действующий в одном направлении).

Борная кислота применяется в медицине как дезинфицирующее средство, Бура $\mathbf{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$ применяется при спаивании металлов. Бура в расплавленном состоянии растворяет оксиды металлов, при соприкосновении наколенного паяльника с бурой, оксиды металлов растворяются в ней (поверхность очищается) и припой хорошо пристает к поверхности металла.

Бор – микроэлемент, оказывает специфическое влияние на углеводный обмен в растениях, необходим для нормального роста и деления клеток, образования семян.

Болотные и подзолистые почвы бедны бором. При борном голодании растения не образуют семян или их мало. Внесение борных удобрений повышает урожай сахарной свеклы, бобовых и овощных культур, менее реагируют на борные удобрения злаковые культуры.

Подкормку ведут через почву или опрыскиванием (внекорневая подкормка), эффективна предпосевная подкормка семян водными растворами борной кислоты. Применяют: бораты магния, бородатолитовое удобрение, боросуперфосфат, бородвойной суперфосфат, термические бораты.

$\mathbf{H_3BO_3}$ – антисептическое средство, высокая растворимость борной кислоты в липидах обеспечивает быстрое проникновение ее в клетки через липидные мембраны. В результате происходит свертывание белков (денатурация) цитоплазмы микроорганизмов и их гибель. Как антисептик применяют буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Фармакологическое действие препарата обусловлено гидролизом соли с выделением H_3BO_3.

$\mathbf{KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O}$ – алюмокалиевые квасцы. $\mathbf{KAl(SO_4)_2}$ – жженые квасцы применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных процессах слизистых оболочек и кожи, применяют как кровоостанавливающее средство при порезах.

Жженые квасцы – в виде присыпок как вяжущее и высушивающее средство при потливости ног. Осушающее действие связано с тем, что жженые квасцы медленно поглощают воду.

Al – почвообразующий элемент. Наибольшее его количество стимулирует прорастание семян; избыток – снижает интенсив-

ность фотосинтеза, нарушает фосфорный обмен, задерживает рост корневой системы.

Присутствие Al^{+3} в почве обуславливает вредную для растений обменную кислотность почвенного раствора. Ионы Al^{+3} поглощаются почвенными коллоидами, но под действием солей (KCl) вытесняются из почвы

$$\left(\text{ППК}\right)\begin{matrix}\equiv Al\\ \equiv\\ \equiv Al\end{matrix} + 6KCl \leftrightarrow \left(\text{ППК}\right)\begin{matrix}\equiv K\\ \equiv K\\ \equiv K\\ \equiv K\\ \equiv K\\ \equiv K\end{matrix} + 2AlCl_3$$

Полученная соль $AlCl_3$ гидролизуется по уравнению

$$\mathbf{Al^{3+} + HOH \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^{+}},$$

и в результате гидролиза повышается концентрация ионов H^{+} (понижается pH).

ЛЕКЦИЯ 4

Тема: p - Элементы IV группы

1. Общая характеристика группы

В IV-A группе находятся p - элементы C, Si, Ge, Sn, Pb. Конфигурация атома в невозбужденном состоянии $\mathbf{ns^2\ np^2}$, в возбужденном состоянии ns^1np^3, все 4 электрона неспаренные.

	2s	2p			
C $2s^2 2p^2$	↑↓	↑	↑		(+2)
C* $2s^1 2p^3$	↑	↑	↑	↑	(-4, +4)

Радиусы атомов закономерно растут с увеличением порядкового номера, ионизационный потенциал соответственно уменьшается.

В большинстве неорганических соединений углерод и кремний проявляют степень окисления +4. Но от германия к свинцу прочность соединений со степенью окисления +4

уменьшается, более стабильна низкая степень окисления +2. Могут проявлять степени окисления - 4 в гидридах.

Углерод стоит в середине 2-го периода, он одинаково может притягивать и отдавать электроны, промежуточное значение электроотрицательности приводит к тому, что углерод образует ковалентные связи со всеми реакционноспособными элементами периодической системы, стоящими от него слева (в том числе H), справа (O, N, галогены) и снизу (Si,Ge, Sn, Pb).

	Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**
ОЭО	**1**	**1,5**	**2**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**

Невозможность донорно - акцепторного взаимодействия в возбужденном состоянии обусловливает примерно одинаковую прочность одинарных связей с водородом. Четырехвалентность углерода предоставляет широкие возможности для разветвлений цепей углеродных атомов и образования циклических структур.

C - типичный неметалл

Si - типичный неметалл

Ge - есть металлические свойства

Sn - металлические свойства преобладают над неметаллическими

Pb - металлические свойства преобладают над неметаллическими

CH_4 *метан*
SiH_4 *силан*
GeH_4 *герман*
SnH_4 *станнан*
PbH_4 *плюмбан*
} *бесцветые газы*

↓ Увеличение восстановительных свойств, уменьшение устойчивости молекул

CO *бесцветный газ*
SiO *белый порошок*
} Гидроксидов не образуют

GeO
SnO
PbO
} *твердые вещества*

$Ge(OH)_2$
$Sn(OH)_2$
$Pb(OH)_2$
}

↓ Увеличение основных свойств и устойчивости молекул.
Нерастворимы в воде

$$\left.\begin{matrix} CO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right\}\text{кислотный}$$

$$\left.\begin{matrix} GeO_2 \\ SnO_2 \\ PbO_2 \end{matrix}\right\}\text{амфотерный}$$

$$\left.\begin{matrix} H_2CO_3 \\ H_2SiO_3 \\ H_2GeO_3 \end{matrix}\right\}\textit{кислотные}$$

$$\left.\begin{matrix} H_2SnO_3 \\ H_2PbO_3 \end{matrix}\right\}\textit{амфотерные}$$

$\downarrow$ уменьшение устойчивости молекул

Кремний по распространенности в земной коре занимает второе место (после кислорода). Если углерод – основа жизни, то кремний – основа земной коры. Он встречается в громадном многообразии силикатов и алюмосиликатов, песка. Германий, олово, свинец достаточно редкие элементы. Аморфный уголь (сажа) черного цвета, аморфный кремний – порошок бурого цвета. Кристаллический кремний – полупроводник. Важные сорта аморфного угля – кокс, древесный уголь. Германий как и кремний, полупроводник, имеет алмазоподобную решетку, по внешнему виду типичный металл серебристо-белого цвета. Олово имеет модификации белое (β-модификация устойчива выше 286 К серебристо-белый металл, серая - α-модификация (серое олово) имеет алмазоподобную решетку. Свинец – темно-серый металл.

2. Химия углерода

Углерод встречается в природе в свободном виде и в соединениях. Его аллотропные видоизменения – **алмаз, графит, карбин, фуллерен.**

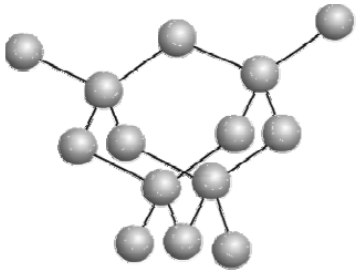
Алмаз – самое твердое вещество в природе. Твердость по шкале Маоса -10, тем не менее он хрупок. Ограненный алмаз имеет более 20 граней и называется бриллиантом, используется

в ювелирной промышленности. Масса бриллианта измеряется в каратах (1 карат = 0,2 г). Существенные различия в свойствах алмаза и графита обусловлены особенностями строения их кристаллов.

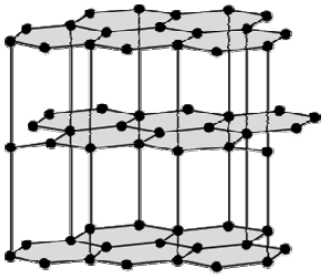
1. Кристаллическая решетка **алмаза** атомная. Каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, четыре вершины которого заняты другими атомами углерода. Все атомы находятся на одинаковых расстояниях друг от друга. Кристалл алмаза (диэлектрик) – имеет плотную упаковку с высокой компактностью и твердостью. Атомы углерода в **sp^3-гибридизации.**

2. В кристаллах **графита** атомы углерода расположены в углах правильных шестиугольников, находящихся в параллельных плоскостях. Под внешним воздействием такой кристалл легко расслаивается на чешуйки. Графит в отличие от алмаза очень мягок.

Атомы углерода в графите в **sp^2-гибридизации.**



Алмаз



Графит

3. **Карбин** – твердое кристаллическое вещество.

$$C_{граф} \xrightarrow{P,t} C_{алмаз}$$

Это линейный полимер углерода, в котором чередуются одинарные и тройные связи.

Атомы углерода в карбине в **sp-гибридизации**.

$-C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C -$ α- карбин (полиин)

$= C = C = C = C =$ β- карбин (поликумулен)

Карбин – наиболее стабильная форма углерода, α- карбин обладает полупроводниковыми свойствами.

4. **Фуллерен** – четвертая аллотропная модификация углерода. Его молекулы имеют четное число атомов углерода и имеют состав C_{60}, C_{70}, C_{80} и т.д. Молекула C_{60} имеет вид футбольного мяча, построенного из пяти- и шестигранных углеродных циклов с общими ребрами.

Водородные соединения углерода – углеводороды являются объектом изучения в органической химии.

К неорганическим соединениям углерода относятся **CO** и **CO_2.**

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$C + O_2 \rightarrow CO$$

$$C + H_2 \rightarrow CH_4$$

$$C + S_2 \rightarrow CS_2 \text{ (сероуглерод)}$$

$$C + F_2 \rightarrow CF_4$$

Из галогенидов CГal самое большое значение имеет CCl_4 – бесцветная, достаточно токсичная жидкость. В обычных условиях CCl_4 химически инертен. Применяют как невоспламеняющийся и негорючий растворитель смол, лаков, жиров и для получения фреона CF_2Cl_2.

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CF_2Cl_2 + 2HCl$$

CF_4 – газ; CCl_4 – жидкий ; CBr_4 – твердый.

$$C + H_2SO_{4\,конц} \rightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$$

$$C + HNO_{3\,конц} \rightarrow CO_2 + NO_2 + H_2O$$

Химическая связь в молекуле CO.

Распределение электронов в возбужденном атоме углерода и в кислороде таково, что между ними возможно образование двух химических связей – в атоме кислорода

имеются 2 неспаренных электрона. Однако при переходе одного электрона от кислорода к углероду в образовавшихся ионах C^- и O^+ будет по 3 неспаренных электрона, аналогично электронной конфигурации азота. При соединении этих ионов образуется тройная связь, аналогичная молекуле N_2, поэтому свойства CO и N_2 очень близки.

CO

C^-	↑↓	↓	↓	↓
O^+	↑↓	↑	↑	↑

$C\ 2s^2 2p^2$ $\qquad$ $C + 1e = C^-$

$O\ 2s^2 2p^4$ $\qquad$ $O - 1e = O^+$

$$C^- \equiv O^+_{(N_2)}$$

Возможно иное объяснение образования тройной связи в молекуле CO.

$C\ \ 2s^2 2p^2$	↑↓	↓	↓	
$O\ \ 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑	↑

Невозбужденный атом углерода имеет 2 неспаренных электрона, которые могут образовать 2 общие электронные пары с 2-мя неспаренными электронами атома кислорода (по обменному механизму). Однако имеющиеся в атоме кислорода 2 спаренные p -электрона могут образовывать тройную химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная ячейка, которая может принять эту пару электронов.

$C \overset{\leftarrow}{=} O$ Тройная связь образуется по донорно-акцепторному механизму, направление стрелки от донора кислорода к акцептору – углероду.

Подобно N_2 - CO обладает высокой энергией диссоциации (1069 кДж), плохо растворим в воде, инертен в химическом отношении. CO – газ без цвета и запаха, безразличный несолеобразующий, не взаимодействует с кислотными щелочами и водой при обычных условиях. Ядовит, т.к. взаимодействует с железом, входящим в состав гемоглобина. При повышении температуры или облучении проявляет свойства восстановителя.

Получение:

в промышленности

$$CO_2 + C \overset{e}{\rightleftarrows} 2CO$$

$$2C + O_2 \xrightarrow{t} 2CO$$

в лаборатории:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4,t} CO\uparrow + H_2O;$$

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4,t} CO\uparrow + C_2O\uparrow + H_2O.$$

В реакции CO вступает лишь при высоких температурах.

Молекула CO имеет большое сродство к кислороду, горит образуя CO_2:

$$\mathbf{CO + 1/2O_2 = CO_2 + 282\ кДж/моль.}$$

Из-за большого сродства к кислороду CO используется как восстановитель оксидов многих тяжелых металлов (Fe, Co, Pb и др.).

$$\mathbf{CO + Cl_2 = COCl_2\ (фосген)}$$

$$CO + NH_3 \xrightarrow{GeO_2,600} HCN + H_2O \quad H - C \equiv N$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

$$CO + S \rightarrow COS$$

Наибольший интерес представляют карбонилы металлов (используются для получения чистых металлов). Химическая

связь по донорно-акцепторному механизму, имеет место π-перекрывание по дативному механихму.

$$5CO + Fe \xrightarrow{t} [Fe(CO)_5]$$ **(пентакарбонил железа)**

Все карбонилы – диамагнитные вещества, характеризуются невысокой прочностью, при нагревании карбонилы разлагаются

$[Ni(CO)_4] \rightarrow 4CO + Ni$ (карбонил никеля).

Как и CO карбонилы металлов – токсичны.

Химическая связь в молекуле CO_2

В молекуле CO_2 **sp**-гибридизация атома углерода. Две sp-гибридные орбитали образуют 2 σ-связи с атомами кислорода, а оставшиеся негибридизованными p-орбитали углерода дают с двумя p-орбиталями атомов кислорода π-связи, которые располагаются в плоскостях перпендикулярных друг другу.

$$O = C = O$$

Под давлением 60 атм. и комнатной температуре CO_2 сгущается в бесцветную жидкость. При сильном охлаждении жидкая CO_2 застывает в белую снегоподобную массу, возгоняющуюся при P = 1 атм и t = 195К(-78°). Спрессованная твердая масса называется сухим льдом, CO_2 не поддерживает горения. В нем горят лишь вещества, у которых сродство к кислороду выше чем у углерода: например,

$$\mathbf{2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C.}$$

CO_2 реагирует с NH_3:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

$$O = C \begin{matrix} / NH_2 \\ \backslash NH_2 \end{matrix}$$

(карбамид мочевина)

$$\mathbf{2CO_2 + 2Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2}$$

Мочевина разлагается водой:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{хлорофилл, свет}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow \quad \text{фотосинтез}$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \overset{t}{\rightleftarrows} Ca(HCO_3)_2.$$

CO_2 получают в технике:

$$CaCO_3 \overset{t}{=} CaO + CO_2$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t} Na_2CO_3 + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$$

из кокса $C + O_2 \xrightarrow{t} CO_2$

В лаборатории (в аппарате Киппа):

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{t,\text{ферменты}} 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Угольная кислота и ее соли

Растворяясь в воде, углекислый газ частично взаимодействует с ней, образуя угольную кислоту H_2CO_3; при этом устанавливаются равновесия:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

$K_1 = 4\cdot10^{-7}$ $K_2 = 4{,}8\cdot10^{-11}$ – слабая, неустойчивая, кислородсодержащая, двухосновная кислота. Гидрокарбонаты раство-

римы в H_2O. Карбонаты нерастворимы в воде, кроме карбонатов щелочных металлов, Li_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$. Кислые соли угольной кислоты получают, пропуская избыток CO_2 в водный раствор карбоната:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3,$$

либо постепенным (по каплям) добавлением сильной кислоты в избыток водного раствора карбоната:

$$\mathbf{Na_2CO_3 + HNO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NaNO_3}$$

При взаимодействии со щелочами или нагревании (прокаливании) кислые соли переходят в средние:

$$KHCO_3 + KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3$$

Соли гидролизуются по уравнению:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \qquad \text{I ступень}$$

Из-за полного гидролиза из водных растворов нельзя выделить карбонаты Gr^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} и др.

Практическое значение имеют соли - Na_2CO_3 (сода), $CaCO_3$ (мел, мрамор, известняк), K_2CO_3 (поташ), $NaHCO_3$ (питьевая сода), $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ обусловливают карбонатную жесткость воды.

Сероуглерод (CS_2)

При нагревании (750-1000°С) углерод реагирует с серой, образуя **сероуглерод,** органический растворитель (бесцветная летучая жидкость, реакционноспособное вещество), огнеопасен и летуч.

$$C + 2S \xrightarrow{750-1000°C} CS_2$$

Пары CS_2 – ядовиты, применяется для фумигации (окуривания) зернохранилищ против насекомых - вредителей, в ветеринарии служит для лечения аскаридоза лошадей. В технике – растворитель смол, жиров, йода.

$$CS_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2$$

$$CS_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2S\uparrow$$

С сульфидами металлов CS_2 образует соли тиоугольной кислоты – **тиокарбонаты.**

$$Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3.$$

Эта реакция аналогична процессу

$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3.$$

Тиокарбонаты – желтые кристаллические вещества. При действии на них кислот выделяется свободная тиоугольная кислота.

$$Na_2CS_3 + 2HCl = H_2CS_3 + 2NaCl$$

Она более стабильна чем H_2CO_3 и при низкой температуре выделяется из раствора в виде желтой маслянистой жидкости, легко разлагающейся на:

$$H_2CS_3 \rightarrow H_2S + CS_2$$

Соединения углерода с азотом $(CN)_2$ или C_2N_2 – **дициан,** легко воспламеняющийся бесцветный газ. Чистый сухой дициан получают путем нагревания сулемы с цианидом ртути (II).

$$\mathbf{HgCl_2 + Hg(CN)_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + (C\ N)_2}$$

Другие способы получения:

$$\mathbf{4HCN_г + O_2 \xrightarrow{Ag,\ t} 2(CN)_2 + 2H_2O}$$

$$\mathbf{2HCN_г + Cl_2 \xrightarrow{активированный\ уголь} (CN)_2 + 2HCl}$$

$$Hg(CN)_2 \xrightarrow{t} Hg + (CN)_2$$

Дициан по свойствам похож на галогены в молекулярной форме X_2. Так в щелочной среде он, подобно галогенам, диспропорционирует:

$$\mathbf{(C\ N)_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN}$$

Циановодород - HCN ($H - C \equiv N$), ковалентное соединение, газ, растворяющийся в воде с образованием синильной кислоты (бесцветная жидкость и ее соли чрезвычайно ядовиты). Получают:

$$CO + NH_3 \xrightarrow{t\ ThO_2} HCN + H_2O$$

Циановодород получают в промышленности по каталитическим реакциям.

$$CO + NH_3 \xrightarrow{GeO_2, 600°C} HCN + H_2O$$

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow{1000°C, C, Pt} 2HCN + 6H_2O.$$

Соли синильной кислоты – цианиды, подвержены сильному гидролизу. CN^- - ион изоэлектронный молекуле CO, входит как лиганд в большое число комплексов d-элементов.

Обращение с цианидами требует строгого соблюдения мер предосторожности. В сельском хозяйстве применяют для борьбы с особо опасными насекомыми – вредителями.

Цианиды получают:

$$Na_2CO_3 + NH_3 + C \rightarrow NaCN + H_2O.$$

$$Na_2CO_3 + NH_3 + C \rightarrow NaCN + H_2O.$$

Соединения углерода с отрицательной степенью окисления:

1) ковалентные (SiC карборунд) $Si + C \xrightarrow{t,P} SiC$;

2) ионноковалентные;

3) металлические карбиды.

Ионноковалентные разлагаются водой с выделением газа, в зависимости от того какой выделяется газ, их делят на:

метаниды (выделяется CH_4)

$$Al_4C_3 + H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$Be_2C + H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + CH_4$$

ацетилениды (выделяется C_2H_2)

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$Zn + H_2C_2 \rightarrow ZnC_2 + H_2$$

$$H_2C_2 + AgNO_3 \rightarrow Ag_2C_2 \downarrow + HNO_3$$

Металлические карбиды – соединения стехиометрического состава образованные элементами 4, 7,8 групп посредством внедрения атомов Ме в кристаллическую решетку углерода.

3. Химия кремния

Отличие химии кремния от углерода обусловлено большими размерами его атома и возможностью использования 3d-орбиталей. Из-за этого связи Si – O - Si, Si - F более прочны, чем у углерода.

Для кремния известны оксиды состава SiO и SiO_2.Монооксид кремния существует только в газовой фазе при высоких температурах в инертной атмосфере; он легко окисляется кислородом с образованием более стабильного оксида SiO_2.

$$\mathbf{2SiO + O_2 \xrightarrow{t} 2SiO_2}$$

SiO_2 – кремнезем, имеет несколько кристаллических модификаций. Низкотемпературная – кварц, обладает пьезоэлектрическими свойствами. Природные разновидности кварца: горный

хрусталь, топаз, аметист. Разновидности кремнезема – халцедон, опал, агат, песок.

Известно большое разнообразие силикатов (точнее оксосиликатов). В строении их общая закономерность: все состоят из тетраэдров SiO_4^{4-} которые через атом кислорода соединены друг с другом.

$$[SiO_4]^{4-} \quad [Si_2O_7]^{6-} \quad [Si_3O_9]^{6-}$$

Сочетания тетраэдров могут соединяться в цепочки, ленты, сетки и каркасы.

Важные природные силикаты $3MgO{\cdot}H_2O{\cdot}4SiO_2$ тальк, $3MgO{\cdot}2H_2O{\cdot}2SiO_2$ асбест.

Как и для SiO_2 для силикатов характерно (аморфное) стеклообразное состояние. При управляемой кристаллизации можно получить мелкокристаллическое состояние – ситаллы – материалы повышенной прочности. В природе распространены алюмосиликаты – каркасные ортосиликаты, часть атомов Si заменены на Al, например $Na_{12}[(Si,Al)O_4]_{12}$.

Наиболее прочный галогенид SiF_4 разлагается только под действием электрического разряда.

$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$ гексафторокремниевая кислота (по силе близка к H_2SO_4).

$(SiS_2)_n$ – полимерное вещество, разлагается водой:

$$SiS_2 + 3H_2O = 2H_2S + H_2SiO_3$$

Кремниевые кислоты.

Соответствующие SiO_2 кремниевые кислоты не имеют определенного состава, обычно их записывают в виде $xH_2O \bullet ySiO_2$ – полимерные соединения

Известны:

H_2SiO_3 ($H_2O{\cdot}SiO_2$) – метакремниевая (не существует реально)

H_4SiO_4 ($2H_2O{\cdot}SiO_2$) – ортокремниевая (простейшая реально существующая только в растворе)

$H_2Si_2O_5$ ($H_2O{\cdot}2SiO_2$) – диметакремниевая.

Кремниевые кислоты – плохо растворимые вещества, для H_4SiO_4 характерно коллоидное состояние, как кислота слабее угольной (Si менее металличен, чем C).

В водных растворах идет конденсация ортокремневой кислоты, в результате образуются поликремниевые кислоты.

$$H_4SiO_4 + H_4SiO_4 \rightarrow HO-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{Si}}-OH + H_2O$$

Силикаты – соли кремневых кислот, в воде нерастворимы, кроме силикатов щелочных металлов.

Растворимые силикаты гидролизуются по уравнению

$$SiO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HSiO_3^- + OH^-$$

Желеобразные растворы натриевых солей поликремневых кислот называются «жидким стеклом». Широко применяются как силикатный клей и в качестве консерванта древесины.

Сплавлением Na_2CO_3, $CaCO_3$ и SiO_2 получают стекло, которое является переохлажденным взаимным раствором солей поликремниевых кислот.

$$6SiO_2 + Na_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2$$

Силикат записан как смешанный оксид.

Силикаты больше всего используются в строительстве. 1 место в мире по выпуску силикатной продукции – цемент, 2-е – кирпич, 3 – стекло.

Строительная керамика – облицовочная плитка, керамические трубы. Для изготовления санитарно-технических изделий – стекло, фарфор, фаянс, глиняная керамика.

4. Химия германия, олова, свинца (Ge, Sn, Pb)

GeO, SnO – сильные восстановители. Все оксиды и гидроксиды (II) амфотерны, реагируют как с кислотами, так и основаниями.

Диоксиды Ge, Sn получают синтезом из простых веществ. Диоксид свинца в 2 стадии получают. У свинца 2 простых оксида PbO и PbO_2. Pb_2O_3 – смешанный оксид или $PbPbO_3$ – метаплюмбат свинца (II). Pb_3O_4 (2 PbO • PbO_2 - сурик).

Диоксиды не образуют с водой кислот. Со щелочами дают гидроксокомплексы

$PbO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[Pb(OH)_6]$ (гексагидроксоплюмбат (IV)).

PbO_2 – сильный окислитель.

$Pb + O_2 \rightarrow Pb_3O_4$ – – красный краситель, свинцовый сурик можно рассматривать как соль $Pb_2^{2+}(PbO_4)$ (ортоплюмбат свинца II).

$Pb_3O_4 + HNO_3 \rightarrow PbO_2 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$.

$Sn + HCI_{конц} \rightarrow Sn^{+2}CI_2 + H_2$

$Sn + H_2SO_{конц} \rightarrow Sn^{+4}(SO_4)_2 + SO_2 \uparrow + H_2O$

$Sn + HNO_{3разб} \rightarrow Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$

$Sn + HNO_{3конц} \rightarrow \underset{\beta\text{-оловянная}}{H_2Sn^{+2}O_3} + NO_2 + H_2O$

$Sn + NaOH_{конц} \xrightarrow{t} \underset{\text{станнит (соль оловяннистой кислоты } H_2SnO_2)}{Na_2Sn^{+2}O_2} + H_2O$

В водных растворах станниты дают гидроксостанниты.

$Na_2Sn^{+2}O_2 + 2H_2O \rightarrow Na_2[Sn^{+2}(OH)_4]; Na_2[Sn^{+2}(OH)_3]$

$\underset{\text{амфонит}}{Sn(OH)_2} + + HCI \rightarrow SnCI_2 + H_2O$

$Sn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{тетрагидроксостаннит}}{Na_2[Sn(OH)_4]}$

SnO_2 кислотные свойства

$Sn(OH)_4$ амфотерный, с преобладанием кислотных, H_2SnO_3 – оловянная кислота (α и β), растворяется в кислотах и щелочах.

$H_2SnO_3 + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6]$

$H_2SnO_3 + 4HCI \rightarrow SnCI_4 + 3H_2O$

$SnCl_4 + 3H_2O \leftrightarrow H_2SnO_3 + 4HCl\uparrow$ дымообразователь, дымит во влажном воздухе.

$$Pb(OH)_2 + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2O$$

$$Pb(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2[Pb(OH)_4]$$

$Ge(OH)_2 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow Pb(OH)_2$

усиление основных свойств $\longrightarrow$

$Ge(OH)_4 \rightarrow Sn(OH)_4 \rightarrow Pb(OH)_4$

усиление основных свойств $\longrightarrow$

$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – белая краска – свинцовые белила.

$Pb(CH_3COO)_4$ – тетраэтилсвинец – летучая ядовитая жидкость, добавляется к бензину для повышения его качеств как моторного топлива.

5. Биогенная роль

Значение углерода в природе и сельском хозяйстве

Среди биомолекул клетки важнейшими является 4 класса веществ: 1) белки, 2) нуклеиновые кислоты; 3) углеводы; 4) липиды. В природе главное горючее – ископаемые угли (антрациты, каменные и бурые угли). Главное транспортное горючее – нефть. Горючий природный газ, содержит 80-99% CH_4 – экологически чистое бытовое и промышленное топливо.

Основная форма углерода в гидросфере – это растворенный в воде CO_2 и HCO_3^-. Она является буферной системой, поддерживающей содержание CO_2 в атмосфере на постоянном уровне. В атмосфере – углерод в виде CO_2, его содержание меньше чем в гидросфере. Атмосфера и гидросфера интенсивно обмениваются CO_2.

Наземные растения и фитопланктон ассимилируют CO_2 атмосферы и HCO_3^- гидросферы, превращая их в биомассу. Одним из основных источников поступления CO_2 в атмосферу служит дыхание растений и фитопланктона.

Углерод инертный элемент. Поэтому служит основой для конструкционных материалов.

Кремний – микроэлемент, в котором растения не испытывают недостатка. Главный минерал – кварц, содержание его превышает 60% массы почвы и достигает 90% в песчаных почвах.

Алюмосиликаты – полевые шпаты и слюды, за счет обменных реакций в почвенных растворах образуются вторичные алюмосиликаты, группа глинистых минералов, возникающих в процессе выветривания. Они обладают набухаемостью, пластичностью, способностью к ионному обмену. Освобождаются ионы K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и создаются благоприятные химические условия корневого питания растений.

В стеблях растений присутствие Si увеличивает их прочность и уменьшает полегаемость. Внесение в почву силиката Na повышает усвоение фосфатов.

ЛЕКЦИЯ 5

Тема: p - Элементы V группы

1. Общая характеристика элементов V-A группы

Главная подгруппа V группы периодической системы Д.И. Менделеева включает пять элементов: типичные p-элементы азот N, фосфор P, а также сходные с ними элементы больших периодов мышьяк As, сурьму Sb, и висмут Bi. Они имеют общее название **пниктогены**. Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне по 5 электронов (конфигурация $\boldsymbol{ns^2\ np^3}$).

В соединениях элементы проявляют степень окисления от -3 до 5. Наиболее характерны степени +3 и +5. Для висмута более характерна степень окисления +3.

	$ЭH_3$	$Э_2O_3$	$H_3ЭO_3$ ($H_3ЭO_2$)	$Э_2O_5$	$H_3ЭO_4$ ($HЭO_3$)
N	NH_3	N_2O_3	HNO_2	N_2O_5	HNO_3
P	PH_3	P_2O_3	H_3PO_3	P_2O_5	H_3PO_4
As	AsH_3	As_2O_3	$HAsO_2$	As_2O_5	H_3AsO_4
Sb	SbH_3	Sb_2O_3	$Sb(OH)_3$	Sb_2O_5	H_3SbO_4
Bi	BiH_3	Bi_2O_3	$Bi(OH)_3$	Bi_2O_5	H_3BiO_4

При переходе от N к Bi радиус атома закономерно возрастает. С увеличением размеров атомов уменьшается энергия ионизации. Это значит, что связь электронов наружного энергетического уровня с ядром у атомов ослабевает, что приводит к ослаблению неметаллических и усилению металлических свойств в ряду от азота к Bi.

Азот и фосфор – типичные неметаллы, т.е. кислотообразователи. У мышьяка сильнее выражены неметаллические свойства. У сурьмы неметаллические и металлические свойства проявляются приближенно в одинаковой степени. Для висмута характерно преобладание металлических свойств.

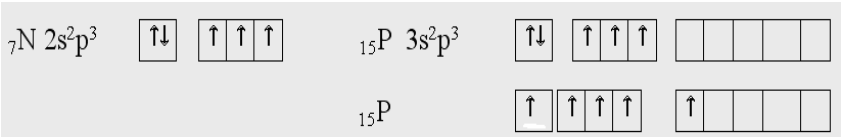
Закономерно нарастает от N к Bi ионный радиус, но он много меньше атомного. Это связано с тем, что внешние электроны находятся на значительном расстоянии от ядра по сравнению с предвнешними, и когда атом теряет внешние электроны, переходит в ион, радиус иона соответственно ниже радиуса атома. Плотность закономерно нарастает.

Незакономерность изменения свойств ($T_{пл}$ и $T_{кип}$) обусловлена особенностью строения кристаллической решетки. Если азот – это газ, то последний элемент группы находится в твердом агрегатном состоянии.

В кристаллической решетке молекулы белого фосфора связаны межмолекулярными силами (силы Ван дер Ваальса), а так как они очень слабы, то белый фосфор легко распадается на молекулы под влиянием различных воздействий (температуры, растворителя). По этой причине он легко плавится при 44°С в бесцветную жидкость, при 275°С кипит.

Для элементов, не проявляющих металлических свойств стандартные электронные потенциалы отсутствуют.

Электронное строение внешних энергетических уровней атомов азота и фосфора следующие:



У атома азота три неспаренных электрона. Поэтому валентность азота равна трем. Из-за отсутствия у него d-подуровня на внешнем уровне его электроны разъединиться не могут. Однако в результате донорно-акцепторного взаимодействия азот становится четырехвалентным.

У атомов фосфора и последующих элементов VA группы имеются свободные орбитали на d-подуровне и переходя в возбужденное состояние будут разъединятся 3s-электроны. В невозбужденном состоянии у всех элементов 5A группы валентность равна 3, а в возбужденном состоянии всех, кроме азота, равна пяти.

Элементы этой группы образуют газообразные водородные соединения (гидриды) типа $ЭH_3$, в которых степень их окисления -3.

NH_3 аммиак
PH_3 фосфин
AsH_3 арсин
SbH_3 стибин
BiH_3 висмутин

AsH_3, SbH_3 газы с неприятным запахом, легко разлагаются. Чрезвычайно ядовиты.

В кислородных соединениях для элементов VA группы наиболее характерны степени окисления +3 и +5. Для висмута более характерна степень окисления +3.

Все элементы VA группы имеют оксиды типа $Э_2O_5$ и гидроксиды $НЭO_3$ или $H_3ЭO_4$, которые обладают кислотными свойствами. Кроме того для них характерны оксиды типа $Э_2O_3$ и соответствующие гидроксиды $НЭO_2$ или $H_3ЭO_3$, у азота и фос-

фора они имеют кислотные свойства, у мышьяка и сурьмы – амфотерные, а у висмута проявляют основной характер.

Характерно также образование галидов типа $ЭГ_3$ (тригалиды), которые (за исключением NF_3) гидролизуются по схеме:

$$\mathbf{ЭГ_3 + 3H_2O = H_3ЭO_3 + 3HГ}$$
$$\mathbf{ЭCl_3 + H_2O = H_3ЭO_3 + 3HCl}$$

но в присутствии галоводородной кислоты галиды сурьмы и висмута гидролизуются с образованием галоксидов, например

$$\mathbf{SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl}$$

Группу SbO^+ называют антимонилом, а соединение SbOCl – хлоридом антимонила. Для фосфора, мышьяка и сурьмы известны пентафториды $ЭF_5$, а для фосфора и сурьмы пентахлориды $ЭCl_5$.

Мышьяк и сурьма имеют ряд аллотропных форм. Наиболее устойчивые металлические формы серого (As) и серебристо-белого (Sb) цвета. Это хрупкие вещества, легко превращаемые в порошок. Висмут – металл серебристо-белого цвета с едва заметным розовым оттенком.

Соединения As, Sb, Bi ядовиты. Особо опасны соединения As^{3+} (AsH_3- арсин).

2. Химия азота

Азот (лат. nitrogenium) в свободном состоянии газ без цвета и запаха. Азот – основной компонент атмосферы Земли (78,09% по объему или 75,6% по массе, всего около $4 \cdot 10^{15}$ т). Мы живем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом и в малых количествах другими химическими элементами.

В космосе он занимает 4-е место вслед за водородом, гелием и кислородом. В живых организмах его до 0,3% в виде соединений. Растения, получая азот из почвы в виде минеральных солей, используют его для синтеза белков, витаминов и других жизненно важных веществ.

Азот относится к органогенам, наряду с углеродом, водородом и кислородом – элементы, которые чаще всего содержатся в органических веществах. Все важнейшие части клеток (протоплазма и ядро) построены из белковых веществ. Без белка нет жизни, а без азота нет белка.

Свободный азот несколько легче воздуха. Он плохо растворим в воде. Прочность молекулы азота велика. Даже при 3300°С только одна из тысяч молекул N_2 распадается на атомы. Поэтому свободный азот в обычных условиях инертен к подавляющему большинству веществ. Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию, требуется предварительная активация его молекул путем нагревания, облучения, действие катализатора или другими способами.

Из металлов свободный азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:

$$\mathbf{6Li + N_2 = 2Li_3N}$$

С Na, Ca, Mg реакция идет только при нагревании. С кислородом азот взаимодействует только в электрической дуге (или при грозовом разряде в атмосфере):

$$\mathbf{N_2 + O_2 = 2NO}$$

С водородом реакция идет при нагревании (t ≈ 450-500^{0}С), под давлением и в присутствии катализатора

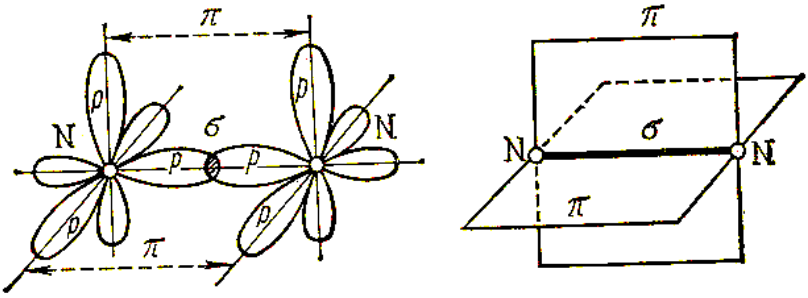
$$\mathbf{N_2 + 3H_2 = 2NH_3}$$

Пропуская азот через раскаленный кокс можно получить (дициан) – соединение азота с углеродом N ≡ C — C ≡ N. С другими неметаллами кроме бора свободный азот не реагирует.

Причина инертности молекулярного азота – крайне прочная ковалентная неполярная связь. Два атома в молекуле удерживаются одной σ - связью и двумя π- связями. Т.е. связи в молекуле азота неравноценны. На разрушение молекулы азота на атомы затрачивается довольно большое количество энергии:

$$\mathbf{N_2 = 2N \qquad \Delta H^0 = 946\ кДж/моль}$$

Строение молекулы N_2



Сигма- и пи-связи в молекуле азота

Получение N_2

В промышленности – сжижением воздуха с выделением фракций азота.

В лаборатории разложением нитрита аммония или азида натрия

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$$

$$2\,NaN_3 = 3\,N_2 + 2\,Na$$

или $$2NH_3 + 3Br = N_2 + 6\,HBr$$

Водородные соединения азота

С водородом азот образует два соединения: **аммиак NH_3** и **гидразин N_2H_4** ($H_2N – NH_2$). Наибольшее значение имеет аммиак.

В лаборатории получают слабым нагреванием смеси хлорида аммония с гидроксидом натрия:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$$

Основным промышленным способом получения аммиака является синтез его из азота и водорода

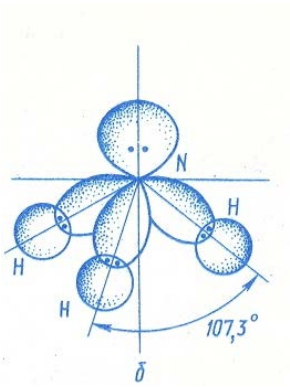
$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 \quad \Delta H^0 = -82{,}4$$

(Катализатор Pt; t = 450 - 500^{0}C; P = 250 атм)

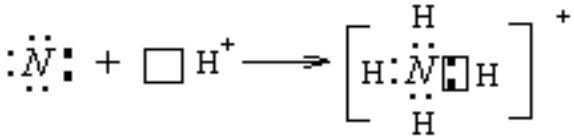
Равновесие обратимой реакции смещается вправо действием высокого давления ≈ 30МПа.

NH_3 – бесцветный газ с резким характерным запахом, почти в 2 раза легче воздуха. Молекула NH_3 поляризована – общие электронные пары сдвинуты к азоту. Кроме того, у атома азота остается неподеленной пара электронов. Это дополнительно увеличивает полярность и обуславливает многие свойства аммиака. Жидкий аммиак, подобно воде, хороший растворитель ионных соединений. Молекулы в жидком аммиаке ассоциированы за счет образования водородных связей.

Расположение связей в аммиаке тетраэдрическое, причем неподеленная пара электронов атома азота занимают одну из вершин тетраэдра.



Аммиак – очень реакционно-способное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (благодаря неподеленной паре электронов). Наличие неподеленной пары определяет основные свойства аммиака, который может присоединять протон, образуя **ион аммония NH_4^+.**



NH_3 очень хорошо растворим в воде, но максимальная концентрация $\omega(NH_3)$= 25%. В растворе имеют место равновесия:

$$\mathbf{NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O} \qquad \mathbf{NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4OH}$$

$$\mathbf{NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-} \qquad \mathbf{K_{дNH4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}}$$

Основная масса NH_3 в растворе находится в виде гидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O$. Поэтому, хотя NH_4OH диссоциирует почти нацело, его условно считают слабым основанием. Поскольку азот в NH_3 имеет низкую степень окисления –3, аммиак является восстановителем в ряде реакций.

В кислороде аммиак горит без катализатора:

$$\mathbf{4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6\ H_2O,}$$

а в присутствии катализатора платины

$$\mathbf{4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O}$$

При нейтрализации раствора аммиака кислотами образуются растворы солей аммония, содержащие ион NH_4^+.

$$\mathbf{NH_3 + HCl = NH_4Cl}$$
$$\mathbf{NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4}$$

В этих реакциях ион аммония подобен ионам одновалентных металлов.

При замещении в молекуле аммиака 3-х атомов водорода получаются **нитриды**, содержащую группу N^{-3}, 2-х атомов водорода – **имиды** NH^{-2}, одного атома водорода - **амиды** NH_2^-.

$$2\,NH_3 + 6Na = 2Na_3N + 3H_2 \quad \text{нитрид натрия}$$
$$NH_3 + 2Na = Na_2HN + H_2 \quad \text{имид натрия}$$
$$2\,NH_3 + 2Na = 2NaH_2N + 3H_2 \quad \text{амид натрия}$$

NH_3 всегда - восстановитель, окисляется до N_2 или NO.

$$CuO + NH_3 \xrightarrow{t} Cu + N_2 + H_2O$$

На этом свойстве основано применение NH_3 и его солей в процессе пайки металлов – снятие оксидной пленки с поверхности.

$$CuO + NH_4Cl = Cu + N_2 + HCl + H_2O$$
$$CuO + NH_4Cl = Cu + CuCl_2 + H_2O$$

Реагирует с более сильными окислителями

$$NH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow N_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Аммиак участвует в реакциях комплексообразования, где NH_3 является лигандом – донором электронов.

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 \qquad K_н = 10^{-13}$$
$$Hg(NO_2)_2 + 4NH_3 = [Hg(NH_3)_4](NO_3)_2 \qquad K_н = 10^{-20}$$

Водные растворы NH_3 используют для получения гидроксидов металлов.

$$Fe_2(SO_4)_3 + NH_3 + H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

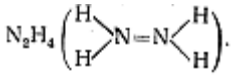
Соли аммония все растворимы в воде, разлагаются при температуре различным образом

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$
$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$
$$NH_4NO_3 = NO + 2H_2O$$
$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Гидразин и гидроксиламин

Строение молекулы и характерные реакции: присоединения, окислительно-восстановительные. Соли гидразиния и гидроксиламмония.

Молекула гидразина $\mathbf{N_2H_4}$ достаточно устойчива, несмотря на эндотермичность $\Delta H^0 = 50{,}2$ кДж/моль. Гидразин – жидкость.



При растворении в воде образует гидраты $N_2H_4 \cdot H_2O$ и $N_2H_4 \cdot 2H_2O$

Соли гидразония – $N_2H_4 \cdot HCl$ (N_2H_5Cl) ; $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ($N_2H_6SO_4$)

При взаимодействии с O_2 выделяется большое количество тепла

$$\mathbf{N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O \quad \Delta H^0 = -621{,}5\ кДж/моль}$$

N_2H_4 и его производные – сильные восстановители

$$\mathbf{N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4HI}$$

при действии сильных восстановителей может быть окислителем, при нагревании диспропорционирует, проявляет окислительно – восстановительную двойственность.

$$\mathbf{N_2H_4 + Zn + 4HCl = ZnCl_2 + 2NH_4Cl}$$
$$\mathbf{3N_2H_4 = N_2 + 4NH_3}$$

Для N_2H_4 характерны реакции присоединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия – входит во многие комплексные соединения в качестве лигандов, реагирует с H_2O, с кислотами, образуя соли аммония и гидразиния.

$$\mathbf{N_2H_4 + H_2O = N_2H_5^+ + OH^-}$$
$$\mathbf{N_2H_4 + HCl = [N_2H_5]Cl}$$
$$\mathbf{N_2H_4 + 2HCl = [N_2H_6]Cl_2}$$

$$N_2H_4 + H_2SO_4 = [N_2H_6]SO_4$$
$$ZnCl_2 + 2\ N_2H_4 = [Zn(N_2H_4)_2]Cl_2$$

Гидразин более сильный восстановитель, чем NH_3 и окисляется чаще всего до N_2.

$$5N_2H_4 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 5N_2 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 16H_2O$$

Гидроксиламин NH_2OH, производное NH_3 в котором один водорода при взаимодействии с водой дает гидрат гидроксиламина $NH_2OH \cdot H_2O$.

Гидроксиламин NH_2OH – слабое основание за счёт азота, проявляет свойства донора электронной пары, участвует в реакциях присоединения.

$$NH_2OH + HCl = (NH_3OH)Cl\ \ (NH_2OH \bullet HCl)$$

Соли гидроксиламина $(NH_3OH)Cl$, $(NH_3OH)HSO_4$ - восстановители.

Для NH_2OH характерны свойства восстановителя и окислителя он может восстанавливаться до N_2, а также может окисляться до NH_3, NH_4^+.

В щелочной среде наиболее характерны свойства восстановителя

$$NH_2OH + J_2 + KOH = KJ + N_2 + H_2O$$

$$NH_2OH + KMnO_4 + H_2SO_4 = N_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

В кислой среде чаще всего он восстановитель, но може быть и окислителем

$$NH_2OH + FeSO_4 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_2 + H_2O$$

$$\left.\begin{array}{l} NH_3 \\ N_2H_4 \\ HN_3, \\ NH_2OH \end{array}\right\} + KMnO_4 + H_2SO_4 = N_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

Получение: восстановление азотной кислоты атомарным водородом при электролизе раствора

$$\mathbf{HNO_3 + 6H^+ + 6e = NH_2OH + H_2O}$$

При взаимодействии с HNO_2 можно получить **азотистоводородную кислоту HN_3.**

$$\mathbf{N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O}$$

HN_3 – непрочная жидкость; ее соли (азиды) также непрочные соединения

Степень окисления азота в азид- ионе –1/3, а азидиона – 1. На самом деле у азота

$$\mathbf{H - N^{-3} = N^{+5} \equiv N^{-3}}$$

$$\mathbf{[\,:N^- = N^+ = N^-:]^{-1}} \qquad \mathbf{[\,N \equiv N = N\,]^{-1}}$$

$$\mathbf{2HN_3 + 2Na = 2NaN_3 + H_2}$$

$$\mathbf{2NaN_3 = 2Na + 3N_2}$$

Азотистоводородная кислота слабая ($K_{HN_3} = 10^{-5}$). Соли азиды – растворимы в воде кроме азидов Ag (I), Pb (II)) Hg^{2+}, взрывчаты, за исключением солей щелочных металлов (взрывчат только LiN_3 (азиды меди и ртути взрываются при комнатной температуре).

HN_3 – окислитель – смесь HN_3 и HCl по окислительным свойствам аналогична царской водке, что обусловлено образованием атомарного хлора

$$\mathbf{4H_2 + HN_3 = 3NH_3}$$

$$\mathbf{HN_3 + 2HCl = 2Cl + N_2 + NH_3}$$

Сильными окислителями HN_3 окисляется.

$$\mathbf{10HN_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 15N_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O}$$

$$\mathbf{2N_3^- - 2e = 3N_2^\circ \quad | 5}$$
$$\mathbf{Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2} \quad | 2}$$

Кислородные соединения азота

В кислородных соединениях азот проявляет степень окисления от +1 до +5.

$$\mathbf{N_2O\ ;\quad NO\ ;\quad N_2O_3\ ;\quad NO_2\ ;\ N_2O_4\ ;\quad N_2O_5}$$

Оксиды N_2O и NO – несолеобразующие, остальные солеобразующие.

Оксид азота (I) и оксид азота (II) – бесцветные газы, оксид азота (III) – синяя жидкость, (IV) – бурый газ, (V) – прозрачные бесцветные кристаллы.

Кроме N_2O, все они чрезвычайно ядовиты. Закись азота N_2O обладает весьма своеобразным физиологическим действием, за которые ее часто называют веселящим газом. Вот как описывают действия закиси азота английский химик Хэмфри Дэви, который с помощью этого газа устраивал специальные сеансы:

«Одни джентльмены прыгали по столам и стульям, у других развязывались языки, третьи обнаружили чрезвычайную склонность к потасовке». Вдыхание N_2O вызывает потерю болевых ощущений и поэтому применяется в медицине как анестезирующее средство.

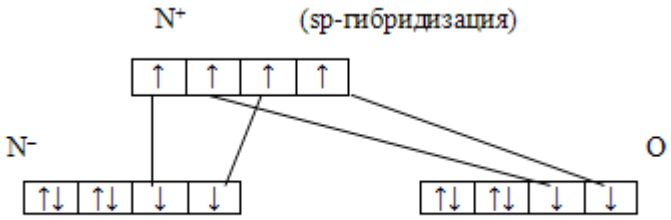
Формульный состав	Степень окисления азота	Химическое строение молекулы	Агрегатное состояние
N_2O	+1	:N≡N—O: (0,113 нм; 0,118 нм)	Бесцветный газ
NO	+2	:N≡O: (0,115 нм)	Бесцветный газ
N_2O_3	+3	O:, N, 0,186 нм, N, 120°, 0,121 нм, O:; N, 0,114 нм, :O	Голубое твердое вещество
NO_2	+4	O:, N, 130°, 0,120 нм, O:	Бурый газ
N_2O_4	+4	:O, N, 0,175 нм, N, O:, 126°, 0,118 нм, :O, O:	Бесцветный газ
N_2O_5	+5	O:, 0,121 нм, :O, N, O:, 95°, 0,146 нм, :O, N, 134°, O:	Бесцветные кристаллы

МВС предполагает в молекуле **N_2O** наличие ионов N^+ и N^-
sp-гибридизация

^+N	↑	↑	↑	↑
^-N	↑↓	↑↓	↓	↓
O	↑↓	↑↓	↓	↓

За счет sp-гибридизации ион N^+ дает 2σ связи: одну с N^- и другую с атомом кислорода. Эти связи направлены под углом 180º друг к другу и молекула N_2O линейна. Структуру молекулы определяет направленность σ связей. Оставшиеся у N^+ два p-электрона образуют еще по одной π-связи: одну с ионом N^- и другую с атомом кислорода. Отсюда N_2O имеет строение

$$: \underset{..}{N^-} \overset{\sigma}{=} N^+ \overset{\sigma}{=} \underset{..}{O} :$$



Склонность NO_2 к димеризации – следствие нечетного числа электронов в молекуле (парамагнитна).

С оксидами азота связаны серьезные экологические проблемы. Увеличение их концентрации в атмосфере приводит к образованию азотной кислоты и соответсвенно кислотных дождей.

N_2O_3 взаимодействует с водой, образует неустойчивую азотистую кислоту HNO_2, которая существует только в разбавленных растворах, так как легко разлагается

$$\mathbf{2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O.}$$

HNO_2 может быть более сильным восстановителем, чем HNO_3, о чём свидетельствуют значения стандартных электродных потенциалов.

$$\mathbf{HNO_3 + 2\,H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O \qquad E^0 = +\,0{,}93\ B}$$
$$\mathbf{HNO_2 + H^+ + 1e = NO + H_2O \qquad E^0 = +\,1{,}10\ B}$$
$$\mathbf{HNO_2 + 1e = NO + H^+ \qquad E^0 = +\,1{,}085\ B}$$

Ее соли нитриты – устойчивы. HNO_2 - кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$). Наряду с кислотной диссоциацией в незначительной степени идет диссоциация с образованием NO^+ и OH^-.

Степень окисления азота в нитритах промежуточная (+3), поэтому в реакциях он может вести себя и как окислитель, и как восстановитель, т.е. обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

Сильные окислители переводят NO_2^- в NO_3^-.

$$\mathbf{5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O}$$

Сильные восстановители обычно восстанавливают HNO_2 до NO.

$$\mathbf{2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2NO + I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O}$$

Может происходить также процесс диспропорционирования, одновременного увеличения и уменьшения степени окисления атомов одного и того же элемента.

$$\mathbf{3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O}$$

Нитриты обладают токсичностью: переводят гемоглобин в метгемоглобин, не способный переносить кислород и они служат причиной образования в продуктах питания нитрозааминов $R_2N–NO$ – канцерогенных веществ.

Важнейшее соединение азота – HNO_3

Азотная кислота – важнейший продукт основной химической промышленности. Идет на приготовление взрывчатых веществ, лекарственных веществ, красителей, пластических масс, искусственных волокон и др. материалов.

HNO_3 – бесцветная жидкость с резким удушливым запахом, дымящая на воздухе. В небольших количествах образуется при грозовых разрядах и присутствует в дождевой воде.

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

Высококонцентрированная HNO_3 имеет обычно бурую окраску вследствие происходящего на свету или при нагревании процесса разложения

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

HNO_3 – очень опасное вещество.

Важнейшее химическое свойство HNO_3 состоит в том, что она является сильным окислителем и поэтому взаимодействует почти со всеми металлами кроме Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta, металлы Al, Fe, Co, Ni и Cr она «пассивирует». Кислота же в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до соединений:

$$\overset{+4}{N}O_2 \rightarrow H\overset{+3}{N}O_2 \rightarrow \overset{+2}{N}O \rightarrow \overset{+1}{N_2}O \rightarrow \overset{0}{N_2} \rightarrow \overset{-3}{N}H_3\ (\overset{-3}{N}H_4NO_3)$$

и также образуется соль азотной кислоты.

Как правило, при взаимодействии азотной кислоты с металлами не происходит выделения водорода. При действии HNO_3 на активные металлы может получаться водород. Однако атомарный водород в момент выделения обладает сильными

восстановительными свойствами, а азотная кислота – сильный окислитель. Поэтому водород окисляется до воды.

Свойства концентрированной и разбавленной HNO_3

1) Действие концентрированной HNO_3 на малоактивные металлы (Cu, Hg, Ag)

$$\mathbf{Cu + 4\ HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O}$$

2) Действие разбавленной HNO_3 на малоактивные металлы

$$\mathbf{3Cu + 8\ HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O}$$

3) Действие концентрированной кислоты на активные металлы

$$\mathbf{4Ca + 10HNO_3 = 4Ca(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O}$$

4) Действие разбавленной HNO_3 на активные металлы

$$\mathbf{4Ca + 10\ HNO_3 = 4Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O}$$

Одна из наиболее сильных кислот, характерны все реакции кислот: реагирует с основными оксидами, основаниями, амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами. Специфичное свойство – ярко выраженная окислительная. В зависимости от условий (концентрации, природы восстановителя, температуры) HNO_3 может принимать от 1 до 8 электронов.

Ряд соединений N с различными степенями окисления:

$$\mathbf{NH_3\ ;\ N_2H_4\ ;\ NH_2OH\ ;\ N_2O\ ;\ NO\ ;\ N_2O_3\ ;\ NO_2\ ;\ N_2O_5}$$

$$\mathbf{NO_3^- + 2H^+ + 1e = NO_2 + H_2O}$$
$$\mathbf{NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O}$$
$$\mathbf{2NO_3^- + 10H^+ + 8e = N_2O + 5H_2O}$$
$$\mathbf{2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O}$$
$$\mathbf{NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^- + 3H_2O}$$

Образование продуктов зависит от концентрации, чем выше концентрация, тем менее глубоко она восстанавливается.

Реагирует со всеми металлами, кроме Au, Pt, W. Концентрированная HNO_3 не взаимодействует при обычных условиях с Fe, Cr, Al, которым она пассивирует, но при очень сильном нагревании реагирует с этими металлами.

Большинство неметаллов и сложных веществ восстанавливается HNO_3 до NO (реже NO_2).

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

$$S + HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

$$3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$$

$$ZnS + 8HNO_{3\,k} = ZnSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

$$6HCl + 2HNO_{3\,k} = 3Cl_2 + 2NO + 4H_2O$$

Запись окислительно-восстановительной реакции с участием HNO_3 обычно условна, т.к. образуется смесь азотсодержащих соединений, а указывают тот продукт восстановления, который образовался в большем количестве.

Золото и платиновые металлы растворяются в «царской водке» – смеси 3 объемов концентрированной соляной кислоты и 1 объема концентрированной азотной кислоты, которая обладает сильнейшим окислительным свойством, растворяет «царя металлов» – золото.

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

HNO_3 – сильная одноосновная кислота, образует только средние соли -нитраты, которые получают действием ее на металлы, оксиды, гидроксиды или карбонаты. Все нитраты хорошо растворимы в воде. Их растворы обладают незначительными окислительными свойствами.

При нагревании нитраты разлагаются; нитраты щелочных металлов превращаются в нитриты и выделяется кислород.

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

Состав других продуктов зависит от положения металла в РСЭП.

$$MeNO_3 = \begin{cases} \text{Левее Mg} = MeNO_2 + O_2 & \text{до магния} \\ \text{Mg – Cu} = MeO + NO_2 + O_2 & \text{правее магния.} \\ \text{правее Cu} = Me + NO_2 + O_2 & \text{менее активных металлов} \end{cases}$$

Нитраты аммония разлагаются

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$
$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + NO + H_2O$$

Нитриты не разлагаются, кроме NH_4NO_2

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Получение азотной кислоты

В лабораторных условиях – $KNO_{3тв} + H_2SO_{4\,k} \overset{t}{=} KHSO_4 + HNO_3 \uparrow$

В промышленности: аммиачный или контактный способ.

Каталитическое окисление в контактном аппарате (катализатор – платинородиевые сетки)

1) $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t,k} 4NO + 6H_2O$

2) $NO + O_2 \rightarrow NO_2$ при обычной t и повышенном P ≈ 600 – 1100 кПа

3) $4NO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow 4HNO_3$ ω (50 – 60%)

Соли азотной кислоты. Азотные удобрения

Нитраты – практически все хорошо растворимы в H_2O, поэтому природные месторождения редки. Основное количество получают искусственным путем на химических заводах, из HNO_3 и гидроксидов.

Получают:

1) Взаимодействием с металлами, основаниями, амфотерными основаниями щелочами, нерастворимыми основаниями, аммиаком или его водным раствором, с некоторыми солями.

2) NO_2 с растворами щелочей

$$2Ca(OH)_2 + NO_2 = Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$$

В кислой среде нитраты проявляют окислительные свойства подобно разбавленной HNO_3

$$3FeCl_2 + KNO_3 + 4HCl = 3FeCl_3 + KCl + NO\uparrow + H_2O$$

В щелочной окисляют активные металлы (Mg, Al, Zn)

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3\uparrow$$

Наиболее сильные окислительные свойства нитраты проявляют при сплавлении

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 4KOH \xrightarrow{t} 3K_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O\uparrow$$

Наиболее важные азотные удобрения:

Нитраты натрия, калия, аммония и кальция применяются главным образом как минеральные азотные удобрения и называются селитрами.

NH_4NO_3 **KNO_3** **$NaNO_3$** **$Ca(NO_3)_2$**	**селитры**	**$(NH_4)_2SO_4$ сульфат аммония** **$NH_3 \cdot H_2O$ аммиачная вода** **$NH_4H_2PO_4$ аммофос** **$(NH_4)_2HPO_4$ диаммофос** **$CO(NH_2)_2$ мочевина, карбамид**

Питательная ценность удобрения растворяется по ω(N) в нем.

В мочевине ω(N) = (2•14)/ (12 + 16 + 28 + 4)= 28/60 = 0,47 (47%).

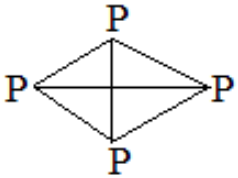
В NH_4NO_3 – азот в нитратной и аммиачной форме (35%), $(NH_4)_2SO_4$ – наиболее ценное удобрение, так как азота больше всего в хорошо усвояемой форме.

К азотным удобрениям, как источникам азотного питания растений для повышения урожайности относят также органические удобрения (навоз, компост и др.), а также зеленые удобрения (люпин).

3. Химия фосфора

Фосфор (лат. Phosphorus) - один из наиболее распространенных элементов в земной коре. В свободном состоянии в природе не встречается из-за высокой химической активности. В связанном виде входит в состав около 200 минералов, главным образом апатитов $3Ca_3(PO_4)_2*CaX_2(X=Cl, F, OH)_2$ и фосфоритов $Ca_3(PO_4)_2$.

Известно 11 аллотропных модификаций фосфора, наиболее изучен белый, красный и черный фосфор. **Белый фосфор** имеет молекулярную формулу P_4 и представляет правильный тетраэдр с углом между связями в 60°.



Белый фосфор очень ядовит. Смертельная доза для человека составляет 0,15 г. Уже при комнатной температуре белый фосфор легко испаряется и его пары окисляются. Энергия этих реакций переходит частично в световую, что является причиной свечения белого фосфора в темноте.

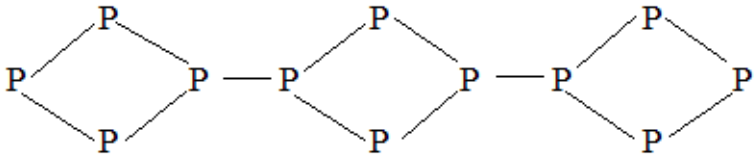
Он легко загорается (возможно самовоспламенение). Обращаться с ним надо крайне осторожно. Хранить необходимо под водой.

Красный фосфор получают при длительном нагревании белого фосфора при температуре 280-340 ^OC под давлением и без доступа воздуха. Это темно-красное мелкокристаллическое мало-летучее вещество.

Содержание фосфора в человеческом организме составляет около 1 % от его массы.

$$P_{бел} \xrightarrow{280 - 340^\circ C} P_{красн} \qquad P_{бел} \xrightarrow{200^\circ C} P_{черн}$$

Красный фосфор почти не ядовит и менее огнеопасен, чем белый. Самовозгорание не происходит, однако зажечь его легко и горение протекает очень бурно.



- в основе полимеры, получаются размыканием тетраэдра P_4.

Наиболее устойчивой формой фосфора является **черный фосфор**. По внешнему виду и свойствам напоминает графит, жирный на ощупь, разделяется на чешуйки, проводит электрический ток. Не ядовит, химически наименее малоактивен, воспламеняется только при температуре 490 ^{O}C.

Хотя фосфор является электронным аналогом азота, но наличие в валентном электронном слое атома свободных d - орбиталей делает соединения фосфора не похожими на соединения азота.

Различие между соединениями азота и фосфора связано с образованием донорно-акцепторных π-связей между атомами фосфора и донорами электронных пар, особенно кислородом. Поэтому при переходе от N к P прочность связей Э-Н вследствие увеличения размера атома снижается, однако связи Э-О значительно упрочнятся.

Образование донорно-акцепторных связей объясняет интенсивное взаимодействие фосфора с кислородом, устойчивость и многообразие кислородных соединений фосфора.

Наиболее устойчивая степень окисления +5. В этой степени окисления соединения фосфора не проявляют окислительные свойства из-за ее стабильности, в отличии от азота. Т.к. имеются свободные 3d – орбитали, то по сравнению с азотом валентных возможностей больше и максимальная валентность фосфора может быть 5, редко 6.

Получение:

1. Из фосфоритной муки сплавлением с углеродом и оксидом кремния

$$\mathbf{Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \rightarrow P_4 + CaSiO_3 + CO}$$

2. Из фосфата Са, при температуре выше 1500°C

$$Ca_3(PO_4)_2 + C \rightarrow CaO + P_4 + CO$$

Химические свойства:

$$P + O_2 = P_2O_3$$
$$P + O_2 = P_2O_5$$
$$P + S = P_2S_3$$
$$P + Cl_2 = PCl_3$$
$$P + H_2 \text{ не идет}$$

Реагирует с кислотами

$$P + HNO_3 = H\,PO_4 + NO + H_2O$$
$$P + H_2SO_4 = H_3PO_4 + SO_2 + H_2O$$

Реагирует со щелочами

$$P + KOH + H_2O = KH_2PO_2 + PH_3\uparrow$$

Соединения: В отличие от азота фосфор непосредственно не реагирует с водородом. Гидрид фосфора (PH_3) фосфин получают гидролизом фосфида кальция.

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$$

Фосфин – бесцветный ядовитый газ с запахом гнилой рыбы. Самовоспламеняется на воздухе

$$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 2H_2O$$

Мало растворим в воде и в отличие от NH_3 не реагирует с ней.

С очень сильными бескислородными кислотами образует соли фосфония аналогично аммиаку.

$$PH_3 + HI = PH_4I$$

иодид фосфония

Дифосфин (аналог гидразина) (P_2H_4) – представляет собой жидкость, самовоспламеняющуюся на воздухе.

Кислородные соединения фосфора

При недостатке воздуха или медленном окислении белого фосфора получают ядовитый фосфористый ангидрид P_2O_3 точнее (P_4O_6), а при избытке воздуха или в кислороде фосфорный ангидрид P_4O_{10}.

$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$
$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

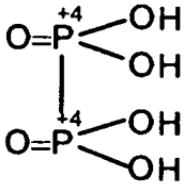
в воде растворяется с образованием ортофосфористой кислоты

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

H_2 $[HPO_3]$ 2-х основная средней силы

H_3PO_3 – фосфористая кислота, максимум двухосновная, т.к. атом водорода, связанный непосредственно с фосфором, не способен к замещению, ее изображают нередко формулой $H_2[HPO_3]$ средней силы, соли – фосфиты.

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_20 \qquad K(H_4P_2O_7) = 3*10^{-2}$$



фосфорнова-
тая кислота
(4-х основная)

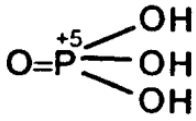
Фосфористый ангидрид белое кристаллическое вещество, очень ядовитое. На воздухе при нагревании он окисляется в оксид фосфора (V) – белые кристаллы.

$$P_2O_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5$$

P_2O_5 не может быть получен дегидратацией фосфорных кислот из-за высокой экзотермичности реакции его с водой. На этом основано применение P_2O_5 как осушителя, водоотнимающего средства, в этом отношении он превосходит все вещества. Он отнимает от сложных веществ даже связанную воду.

В зависимости от соотношения числа молекул воды и оксида фосфора (V) P_2O_5 образует несколько типов фосфорных кислот.

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \qquad K_{H3PO4}=7,5*10^{-3}$$ средней силы кислота



фосфорная
кислота
(3-х основная)

Ион PO_4^{3-} имеет тетраэдрическую конфигурацию вследствие sp^3 гибридизации атомных орбиталей.

При упаривании ортофосфорной кислоты образуется дифосфорная (пирофосфорная) кислота.

Дифосфорная кислота более сильная, чем ортофосфорная, она четырехосновная.

При недостатке воды образуется полимерная **метафосфорная** кислота, в виде стеклообразной массы, хорошо растворимой в воде.

$$\mathbf{n\ P_2O_5 + n\ H_2O = 2\ (HPO_3)n \qquad K = 1{,}6*10^{-3}}$$

где n – от 3 до 8. средней силы

Из кислот в степени окисления +5 наибольшее применение находит ортофосфорная кислота. Она не ядовита и поэтому применяется в пищевой промышленности для приготовления сиропов. Поскольку она трехосновная, то образует средние и кислые соли.

Na_3PO_4 – ортофосфат натрия, Na_2HPO_4- гидроортофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидроортофосфат натрия. Первичные фосфаты обычно хорошо растворимы в воде, почти все вторичные и третичные растворимы мало.

Соли фосфорной кислоты находят широкое применение в сельском хозяйстве как важнейшие минеральные удобрения, содержащие фосфор в связанном виде. Фосфор необходим для нормального развития растений. Фосфорные удобрения составляют половину всех производимых минеральных удобрений. Наиболее распространены:

$Ca_3(PO_4)_2$ – фосфоритная мука

$Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$ – простой суперфосфат

$Ca(H_2PO_4)$ – двойной суперфосфат

$CaHPO_4$ - преципитат

$NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ – аммофос, комбинированное удобрение.

Получение удобрений

Суперфосфат – эту смесь солей кальция получают обработкой фосфоритов или апатитов рассчитанным количеством технической серной кислоты.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

($P_2O_5 \approx 20\%$)

Полезная часть суперфосфата – растворимый в воде дигидрофосфат кальция, хорошо усваиваемый растениями. Сульфат кальция является балластом. Поэтому выгоднее получать двойной суперфосфат.

Для этого сначала получают фосфорную кислоту

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

а затем удобрения

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$ - концентрированное фосфорное удобрение.

Кроме суперфосфата хорошим фосфорным удобрением кислых почв служит **преципитат**. Его получают нейтрализацией фосфорной кислоты известью.

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4\downarrow + 2H_2O$$

гидрофосфат кальция нерастворим в воде, но растворяется в почвенных кислотах.

Аммофос – комбинированное удобрение, включает азот и фосфор.

$$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4$$

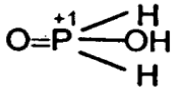
$$2NH_3 + H_3PO_4 = (NH_4)_2HPO_4$$

Кислородсодержащие кислоты фосфора делят на 2 группы:

1) со связью Р-Н и 2) без нее.

Со связью Р-Н менее устойчивы (энергия Р-О > энергии связи Р-Н), поэтому легко окисляется кислородом.

Фосфорноватистая $H_3P^{+1}O_2$ – одноосновная, не имеющая ангидрида (довольно сильная К = $8{,}5*10^{-2}$).



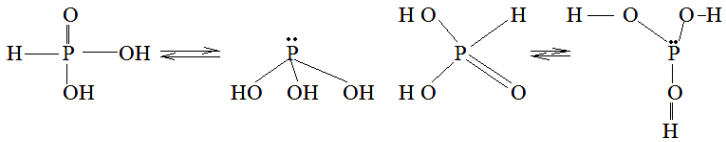
фосфорноватистая кислота (1-основная)

Соли – гипофосфиты – хорошо растворимы в H_2O.

Гипофосфиты и H_3PO_2 – энергичные восстановители (особенно в кислой среде).

Ортофосфористая $H_3^{+3}PO_3$ – $H_2[HPO_3]$ – двухосновная, образуется при взаимодействии P_4O_6 с холодной H_2O. Это кристаллическое вещество, кислота средней силы К= $8\cdot10^{-3}$.

Таутомерное равновесие

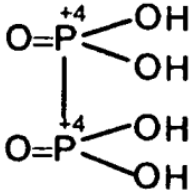


При нагревании H_3PO_3 диспропорционирует.

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

Пирофосфористая - $H_4P_2O_5$.

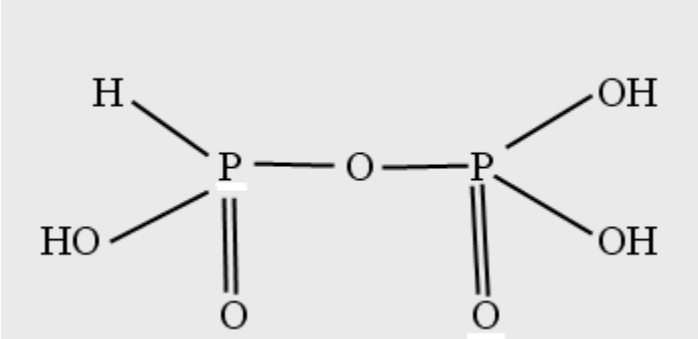
Фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$ –четырехосновная, средней силы (К =$6{,}1\cdot10^{-3}$), ангидрид её не известен.



фосфорнова-
тая кислота
(4-х основная)

Известно соединение P_2O_4, но оно при взаимодействии с H_2O дает H_3PO_3 и H_3PO_4, т.е. диспропорционирует подобно N_2O_4

Фосфористофосфорная $H_4P_2O_6$ - трехосновная тот же состав, что и фосфорноватая, но отличается строением.



3. Биогенная роль

Азот в живом веществе 3·10%, т.е. мы живем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом и в очень малых количествах другими элементами.

Термин «азот» означает безжизненный. Это название он получил за свою инертность к реакциям с другими элементами. В то же время известно, что без азота трудно представить себе жизнь на земле и что азот и жизнь - понятия неотделимые.

В биосфере азот образуется при бактериальном брожении белковых веществ, а также в результате разложения азотсодержащих веществ, входящих в состав горных пород.

Характерно, что растения и животные потребляют не свободный, а связанный азот, находящийся в почве в форме азотнокислых и аммиачных солей.

Функции перевода свободного азота в связанный выполняют азотофиксирующие бактерии, которые, поглощая азот воздуха, используют его для синтеза белков и других органических соединений.

Азотные соединения, особенно нитраты, загрязняют биосферу, вредны для организма и могут быть причиной отравления человека. Азот в почве находится в форме недоступных растениям органических веществ, которые разлагаются бактериями на простые соединения NH_3, CO_2, H_2O, соли. Процесс выделения аммиака называют аммонизацией. Аммиак с кислотами почвы образуют соли, усвояемые растениями.

Атмосферный азот фиксируется клубеньковыми бактериями, живущими на корнях бобовых растений. Эти бактерии усваивают азот воздуха, создают из него азотные вещества, используемые растениями для синтеза белков.

Фосфор – принадлежит к относительно распространенным элементам земной коры. Кларк его $8 \cdot 10^{-2}$%. Ферсман назвал его элементом жизни и мысли. В организме животных, растений и человека фосфора содержится от сотых-десятых до целых процентов. Наибольшее его количество концентрируется в костной ткани (у человека в костях содержится 5,05 %, в зубной эмали – 17 % фосфора). Относительно много фосфора в тканях мозга и мышцах. Фосфор в организмах обеспечивает энергетические процессы. При недостатке фосфора в организме (ниже 0,1 %) у животных развивается заболевания костей.

Мышьяк – в разных случаях и видах выступает как яд и как целительное средство. История дает немало случаев использования мышьяка в качестве яда для отравления противников. Симптомы мышьякового отравления –металлический вкус во рту, рвота, боли в животе: при сильном отравлении –судороги, паралич, смерть.

В то же время мышьяк — важнейший компонент многих лекарств. В небольших количествах соли мышьяковой и мышьяковистой кислот улучшают питание животных, усиливают процессы ассимиляции и усвоения азота и фосфора.

На основе мышьяка страны НАТО изготавливают смертоносное оружие.

Ортоарсенаты используются в сельском хозяйстве как инсектициды.

$$Na_2HAsO_4\ ,\ Na_3AsO_4$$
$$CaHAsO_4\ ,\ Ca_3(AsO_4)_2$$

ЛЕКЦИЯ 6

Тема: р - Элементы VI группы
1.Общая характеристика элементов VI-А группы

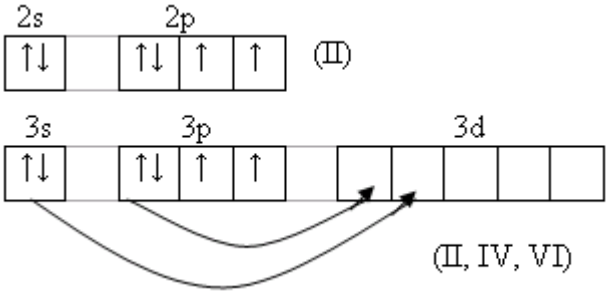
Элементы VI-А группы - это кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный металл полоний. Кислород и сера – неметаллы. Полоний металл серебристо белого цвета, напоминающий по физическим свойствам свинец, селен и теллур, занимающие промежуточное положение, являются полупроводниками. Кислород, сера, селен, теллур – имеют неметаллический характер, называются «халькогены», т.е. образующие руды.

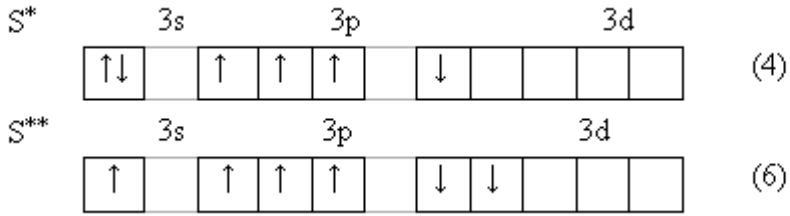
На внешнем уровне атомов этих элементов содержится 6 электронов: $\mathbf{ns^2\ np^4}$. В атомах элементов Se, Te и Po электроны внешнего уровня экранируются от ядра десятью d-электронами предвнешнего уровня, что ослабляет их связь с ядром и способствует проявлению металлических свойств этих элементов.

Особенность строения атома кислорода – отсутствие d-подуровня, поэтому валентность кислорода равна 2, но за счёт неподелённых электронных пар кислород может быть донором электронных пар.

$_8O[He]\quad 2s^22p^4$

$_{16}S[Ne]\quad 3s^23p^4$





У серы и остальных халькогенов возможен переход p и s-электронов в d–состояние. Поэтому валентность их может быть 2,4,6.

		$H_2Э^{-2}$		+4 $ЭO_2$	+4 $H_2ЭO_3$			+6 $ЭO_3$	+6 $H_2ЭO_4$	
O	$[He]2s^22p^4$	H_2O	Восстанов. свойства	-	-		Сила кислот	-	-	
S	$[Ne]3s^23p^4$	H_2S	Устойчивость молекул	SO_2	H_2SO_3 $1,6\cdot10^{-2}$		Восст. св-ва	SO_3	H_2SO_4	
Se	$[Ar]4s^24p^4$	H_2Se		SeO_2	H_2SeO_3 $3,5\cdot10^{-3}$			SeO_3	H_2SeO_4	слабая
Te	$[Kr]5s^25p^4$	H_2Te		TeO_2	H_2TeO_3 $3\cdot10^{-3}$			TeO_3	H_6TeO_6	
Po	$[Xe]6s^26p^4$	-							Всегда окислители	

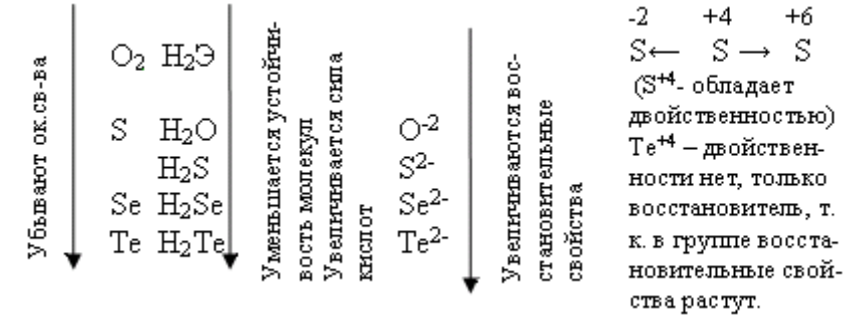
Только восст-ль

У теллура радиус атома больше, чем у полония за счёт лантаноидного сжатия, т. к. полоний стоит за лантаном. У Po нет радиуса иона, т.к. это радиоактивный элемент. Электроотрицательность элементов группы больше, чем у элементов V-A гр., от кислорода к теллуру закономерно уменьшается. Неметаллические свойства ослабевают с увеличением порядкового номера элементов. Нет монотонного изменения t^0C плавления - обусловлено особенностями кристаллической решётки.

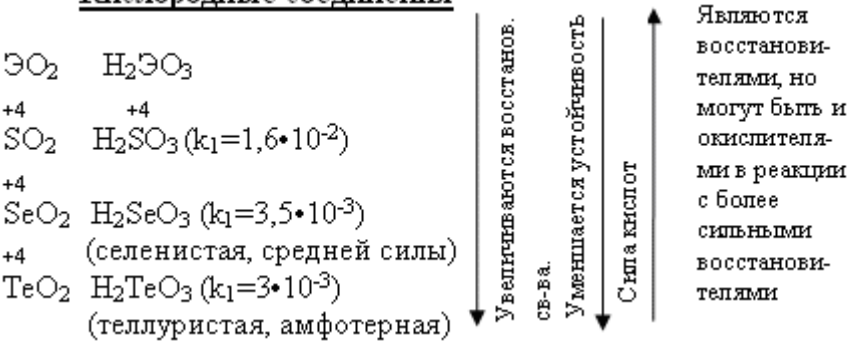
С увеличением порядкового номера халькогенов понижается окислительная активность нейтральных атомов и растёт восстановительная активность отрицательных ионов.

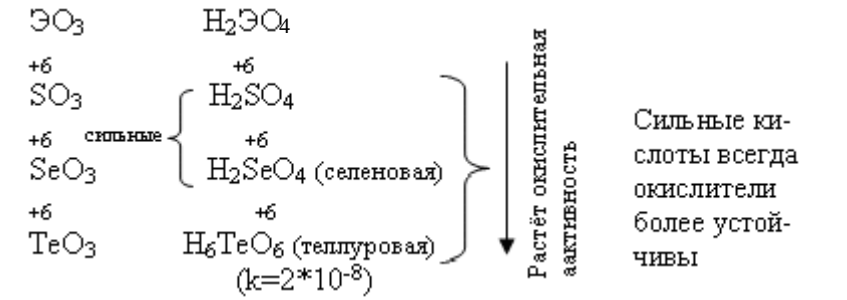
Водородные соединения (гидриды).

При обычных условиях H_2O – жидкость, остальных –газы. Все гидриды обладают восстановительными свойствами.



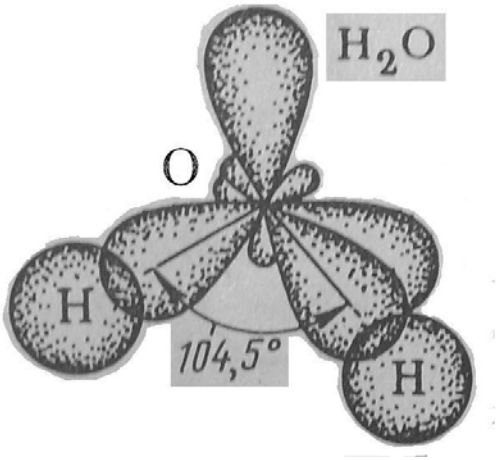
Кислородные соединения





Все оксиды $ЭO_2$ и $ЭO_3$ кислотные, им соответствуют кислоты.

<НЭН	sp^3 гибр. H_2O (ж)	<НЭН=104,5°
Почти нет гибридизации, т.к. уменьшается полярность ←	H_2S (г) – sp^3	92
	H_2Se (г)	91
	H_2Te (г)	90

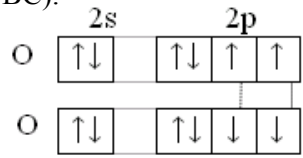


Чем меньше угол, тем меньше полярность, H_2O – самая полярная

2. Химия кислорода

По электроотрицательности кислород уступает только фтору, степень окисления его в большинстве соединений равна –2, но может проявить +2 и +4, а также +1 и –1 в соединениях со связью –О-О-. Подобно фтору образует соединения почти со всеми элементами (кроме гелия, неона и аргона).

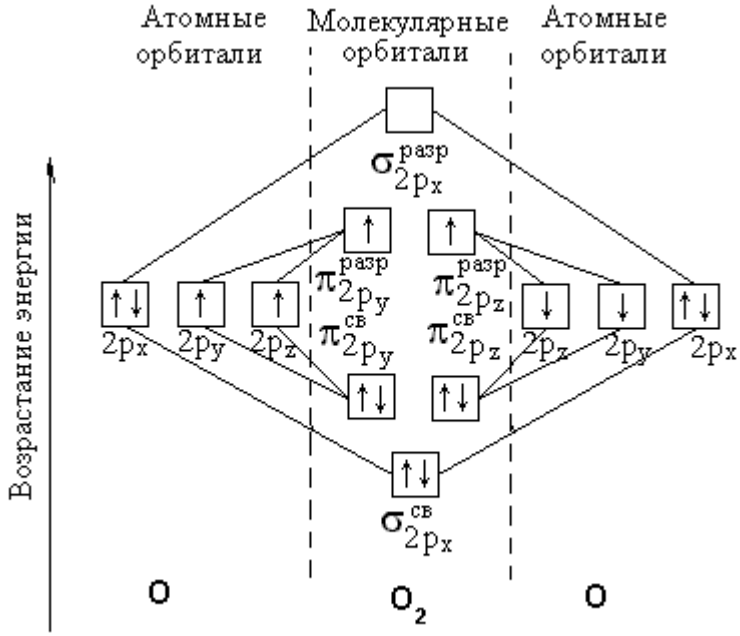
Две аллотропные модификации: молекулярный кислород и озон. Наиболее устойчива молекула O_2. Однозначного решения в изображении электронной структуры молекулы O_2 еще не найдено. (По методу ВС).



Однако жидкий кислород – обладает парамагнитными свойствами, втягивается в магнитное поле, значит, у него есть неспареные электроны. Учитывая парамагнетизм молекулы O_2 можно изобразить строение так:

- длинна связи между неспаренными электронами неодинакова.

Более правильно объясняет строение молекулы O_2 ММО:



$$ПС_{O_2} = \frac{6-2}{2} = 2$$

Два неспаренных электрона на π - разрыхляющих орбиталях обуславливают парамагнетизм молекулы кислорода.

$$O_2 + 2\bar{e} = O_2^{-2}$$

$$ПС_{O_2^{-2}} = \frac{6-4}{2} = 1$$

$$O_2 + \bar{e} = O_2^{-}$$

$$ПС_{O_2^{-}} = \frac{6-3}{2} = 1.5$$

$$ПС_{O_2^{+}} = \frac{6-1}{2} = 2.5$$

Для молекулярных ионов:

	O_2^+,	O_2^0,	O_2^-,	O_2^{-2}
N (кратность связи)	2,5	2	1,5	1

т.е. положительный молекулярный ион O_2^+ - самый прочный

При заполнении одной $\pi \cdot 2p_y$ орбитали образуются надпероксиды со связью O==O, имеющей кратность 1,5.

$$\mathbf{O_2 + \bar{e} \rightarrow O_2^-}$$

$$\mathbf{Na + O_2 \rightarrow Na^+O_2^-}$$ надпероксид.

При заполнении обеих π^*2p орбиталей происходит образование пероксидов с одинарной слабой связью **:O−O:**

$$\mathbf{:O{\equiv}O: + 2\bar{e} \rightarrow [:O - O :]^{2-}}$$

$$\mathbf{2Na + O_2 \rightarrow Na_2^+O_2^{-2}}$$ - пероксид

После заполнения 2х π^*2p и σ^*2p орбиталей четырьмя электронами связи молекулы O_2 разрываются и образуются оксиды со степенями окисления-2.

$$\mathbf{:O{\equiv}O: + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{-2}}$$

$$\mathbf{O_2 + 4Na \rightarrow 2Na_2O}$$ оксид.

Лабораторные способы получения O_2

1.Термическое разложение солей

$$\mathbf{2\ KNO_3 = 2\ KNO_2 + O_2}$$

$$\mathbf{2\ KClO_3 = 2\ KCl + 3\ O_2}$$

$$\mathbf{2\ KMnO_4 = K_2\ MnO_4 + MnO_2 + O_2}$$

$$\mathbf{BaO_2 = BaO + ½\ O_2}$$

Промышленные способы получения O_2

1. Сжижение воздуха ($t_{кип}(O_2)$= -183°C), $t_{кип}(N_2)$= - 196°C)

2.Электролизом водных растворов щелочей, который сводится к электролизу H_2O

KOH (раствор)

K(-) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | 2

A(+) $4\,OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O$ | 1

$$H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

Химические свойства O_2

1.Плохо растворим в воде

2. Реагирует с большинством металлов и неметаллов

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

$$O_2 + N_2 \xrightarrow{\text{эл. разряд}} 2\,NO (t \approx 3000^oC)$$

$$4P + O_2 = 2P_2O_5$$

$$H_2S + O_2 = SO_2 + H_2O$$

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$CH_4 + O_2 = CO_2 + H_2O$$

$K + O_2 = K[O_2]^-$ - надпероксид калия

$2Na + O_2 = Na_2O_2$ - пероксид натрия

Оксиды

Na_2O MgO Al_2O_3 SiO_2 P_2O_5 SO_3 Cl_2O_7 →

степень ионности связи уменьшается

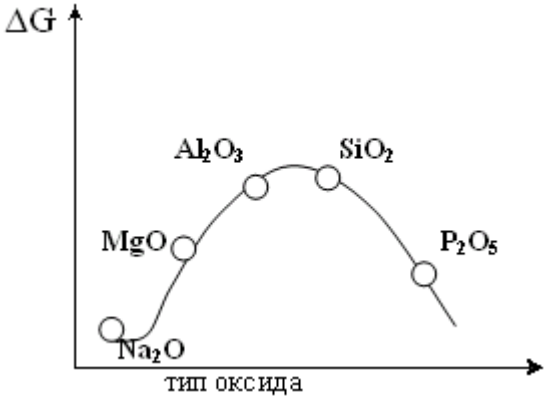
основные амфотерный кислотные

Чем сильнее выражены основные свойства, тем меньше значение энергии Гиббса для реакции с H_2O

$$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH \qquad \Delta G = -147 \text{ кДж/моль}$$

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2 \qquad \Delta G = -17 \text{ кДж/моль}$$

$$Al_2O_3 + H_2O = Al(OH)_3 \qquad \Delta G = -7 \text{ кДж/моль}$$



Молекула озона O_3.

O_3 – голубоватый газ с сильным запахом, означает «пахучий»: в сосновых лесах его много, у морского побережья, после грозы. Образуется из O_2 под действием УФ излучения и при грозовых разрядах:

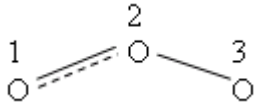
$$3O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O_3 \quad \Delta G = -323 \text{ кДж}$$

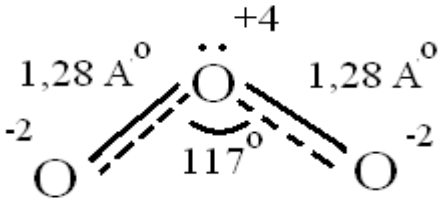
Озон – сильнейший окислитель, окислительная способность обусловлена нестойкостью его молекул, которые при обычной температуре распадаются с образованием атомарного

кислорода, который активнее молекулы кислорода O_2, на этом и основано окислительное действие его.

$$\mathbf{O_3 \leftrightarrow O_2 + O \quad \Delta H = -142\ кДж/моль}$$

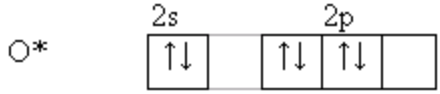
Окисляет почти все металлы, действуют на неметаллы, обесцвечивает красители, убивает микробы. При высоких концентрациях – яд. (Один кислород имеет с.о. равную +4).Молекула имеет угловое строение.





Связь трехцентровая (центральный атом O^{+4} находится в sp^2-гибридизации, связи его с двумя крайними атомами кислорода неравноценны, одна двойная, одна одинарная).

Две sp^2- гибридные орбитали образуют σ-связи, а 3-я гибридная орбиталь расположена перпендикулярно плоскости молекулы, образуя 3х-центровую 2х-электронную связь с крайними атомами кислорода. Предполагается что центральный атом кислорода находится в возбужденном состоянии и по донорно-акцепторному механизму пара электронов помещается на пустую орбиталь.



Качественная реакция на озон, крахмальная бумага, смоченная раствором KI синеет в присутствии озона в результате выделения I_2 ,озон более сильный окислитель, чем O_2 с ним эта реакция не протекает

$$2\,KI^- + O_3 + H_2O = I^0_2 + O_2 + 2KOH^{-2}$$

$$2I^- - 2e = I_2 \quad | \quad 1$$

$$O^0_3 + 2e = O_0^{2-} + O_2^0 \quad | \quad 1$$

Земля окружена слоем озона, располагающегося на высоте 25 км от её поверхности. Он образуется за счёт поглощения кислородом ультрафиолетового излучения Солнца. Озоновый слой ограничивает поток ультрафиолетового излучения, падающего на землю. Увеличение интенсивности ультрафиолетового излучения, достигающего Землю, могло бы привести к возрастанию заболеваний раком кожи. Вызывает беспокойство возможное разрушение озонового слоя выхлопными газами реактивных самолётов. Сейчас этот вопрос актуален и широко освещается в печати.

Химичесие свойства O_3

1. С Металлами

$$Al + O_3 \rightarrow Al_2O_3 + O_2$$

2. Со сложными веществами

$$PbS + 2O_3 \rightarrow PbSO_4 + O_2$$

3. Со щелочами

$$2\,KOH + 7/3\,O_3 \rightarrow O_2 + 2KO_3 + H_2O$$

озонид калия

Кроме степени окисления +4, кислород может проявлять степень окисления +2 в соединении со фтором $O^{+2}F_2$ и +1 $O_2^{+1}F_2$

$$2\,F_2 + 2\,NaOH \rightarrow 2NaF + O^{+2}F_2 + H_2O^{-2}$$

Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода H_2O_2

Степень окисления кислорода равна -1, т.е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в H_2O (-2) и в молекуле кислорода (0)

.

$$\underbrace{H_2O^{-2},}_{\text{восстановитель}} \quad \underbrace{H_2O_2^{-1}, O_2,}_{\text{двойственность}} \quad \underbrace{O^{+2}F_2^{-}}_{\text{окислитель}}$$

т.е. H_2O_2 проявляет свойства и окислителя и восстановителя. С сильными восстановителями выступает в роли окислителя.

$$\underset{\text{в-ль}}{2KI} + \underset{\text{о-ль}}{H_2O_2^{-1}} = I_2 + 2KOH$$

$$\begin{array}{l|c} 2I^- - 2\bar{e} = I_2 & 1 \\ 2O_2^{1-} + 2\bar{e} = 2O^{-2} & 1 \end{array}$$

$$\underset{\text{о-ль.}}{Ag_2^{+}O} + \underset{\text{в.-ль}}{H_2O_2^{-1}} = 2Ag^0 + H_2O + O_2^0$$

$$\begin{array}{l|c} 2Ag^+ + 2\bar{e} = 2Ag & 1 \\ O_2^{-2} - 2\bar{e} = O_2^0 & 1 \end{array}$$

$$\underset{\text{о-ль}}{H_2O_2^-} + \underset{\text{в-ль.}}{2KI^-} + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O^{-2} + I_2^0 + K_2SO_4$$

$$\begin{array}{l|c} 2O^- + 2\bar{e} \rightarrow 2O^{-2} & 1 \\ 2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2 & 1 \end{array}$$

$$H_2O_2^{-} + 2KI^{-} + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O^{-2} + I_2^{0} + K_2SO_4$$

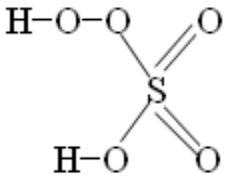
о-ль в-ль

$$2O^{-} + 2\bar{e} \rightarrow 2O^{-2} \quad | \quad 1$$
$$2I^{-} - 2\bar{e} \rightarrow I_2 \quad | \quad 1$$

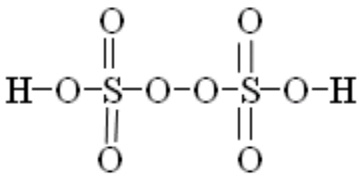
$$5H_2O_2^{-} + 2KMn^{-7}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2^{0} + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2O^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow O_2^{0} \quad | \quad 5$$
$$Mn^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{+2} \quad | \quad 2$$

Производные H_2O_2 надкислоты и надоснования (пероксосоединения). Обязательно наличие пероксидной цепочки (− O – O−). Надкислоты получаются при замещении водорода в молекуле H_2O_2 на кислотные радикалы.



мононадсерная
H_2SO_5
(пероксомоносерная)



динадсерная $H_2S_2O_8$
(пероксодисерная)

При замене одного атома водорода на металл получаем надоснования К−О−ОН, можно рассматривать как кислые соли пероксида водорода называют гидропероксидами. KO_2H.

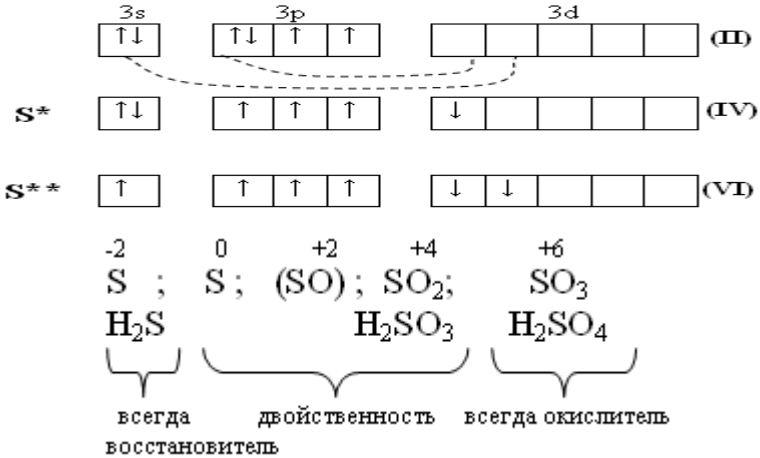
Важнейшее применение Na_2O_2 и K_2O_2 основано на реакции регенерации кислорода.

$$\mathbf{2Э_2O_2 + 2CO_2 = 2Э_2CO_3 + O_2}$$

Пероксиды используют как источники кислорода для дыхания в автономных системах (подводные лодки, летательные аппараты, батискафы).

2. Химия серы

$_{16}S$ [Ne] $3s^2 3p^4$

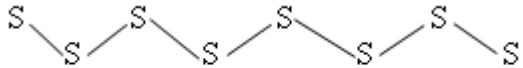


Существует в нескольких аллотропных формах:

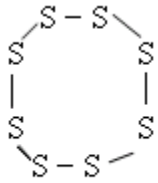
• **жёлтая ромбическая сера** (α-сера), при комнатной температуре стабильна.

• **моноклинная** (β-сера), состоит из молекул S_8, которая имеет циклическое «зубчатое» строение.

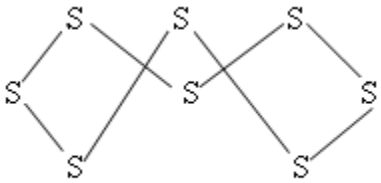
• **пластическая сера**



пластическая



ромбическая



моноклинная

При плавлении ромбической серы цепочки разбиваются и S_8 связывается в S_6, S_4, $S\infty$.

Если расплавить ромбическую серу при t до 119°С, то это легко подвижная жидкость. При повышении t до 200°С вязкость резко повышается и образуется смола. Это связано с разрывом S_8 и образованием цепочек пластической серы, которые скручиваются друг с другом. При t>250°С цепочки пластической серы рвутся и опять образуется легко подвижная жидкость, состоящая из колец S_4, S_2. Т. о. при нагревании состав молекул меняется. t = 444°С – закипает. Сера - типичный неметалл. В H_2O не растворима. Взаимодействуют почти со всеми элементами:

$$\mathbf{S + C = CS_2}$$

$$\mathbf{S + F_2 = SF_6}$$

$$\mathbf{S + Fe = FeS}$$

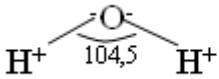
$$\mathbf{S + Na = Na_2S}$$

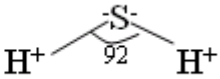
$$\mathbf{S + H_2 = H_2S}$$

$$\mathbf{S + HNO_{3(конц.)} = H_2SO_4 + NO_2 + H_2O}$$

$\mathbf{S + NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + H_2O}$ с концентрированными растворами щелочей при t S – диспропорционирует

Сероводород H_2S – газ, образуется при действии гнилостных бактерий на серусодержащие белки, поэтому его запах ассоциируется с запахом тухлых яиц. Вдыхание чистого сероводорода может привести к мгновенной смерти; даже его 0,01%-ное содержание в воздухе опасно для человека, т. к. он может накапливаться в организме, соединяясь с железом , входящим в состав гемоглобина, образуя сульфид - FeS. Это приводит к тяжелому кислородному голоданию и удушью. Причём окраска крови становится чёрно-зелёной.





В H_2S угол отталкивания меньше, чем у H_2O

Сера менее электроотрицательна, чем кислород, связь слабее поляризована.

H_2S в лаборатории получают действуя на суфиды кислотой

$$\mathbf{FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow}$$

Характер сульфидов:

$\underbrace{Na_2S,\ MgS}_{\text{Основн.}}$ $\quad Al_2S_3$ (Амф.) $\quad \underbrace{SiS_2 \quad P_2S_5}_{\text{Кисл.}}$

Различно реагируют с H_2O

Основн. $\mathbf{Na_2S + H_2O \rightarrow NaHS + NaOH}$ (гидролиз)

Амф. $\mathbf{Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H_2S\uparrow}$

Кисл. $\mathbf{SiS_2 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2H_2S\uparrow}$

Растворимы в H_2O сульфиды щёлочных и щелочноземельных металлов

$$\mathbf{2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + H_2O}$$

Нерастворимые сульфиды можно получить взаимодействием соответствующей соли с H_2S

$\mathbf{MnSO_4 + H_2S \rightarrow \underset{\text{телесный}}{MnS\downarrow} + H_2SO_4}$ CuS, PbS- чёрные ZnS –белый

1. Есть сульфиды , которые можно перевести в растворимое состояние действием кислот

$$\mathbf{FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S}$$

2. Которые нерастворимы в разбавленных кислотах, но реагируют с окислителями

$$\mathbf{\underset{\text{вост.}}{CuS} + \underset{\text{ок.}}{HNO_3} \rightarrow CuSO_4 + NO_2 + H_2O}$$

3. Растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов

$$\mathbf{As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3}$$

H_2S и сульфиды - сильные восстановители.

4.Сплавление различных по природе сульфидов

$\mathbf{Na_2S + CS_2 \rightarrow Na_2CS_3}$ – тиокарбонат натрия

.

H_2S хорошо растворим в спирте, несколько хуже в воде, придавая раствору слабокислый характер. Водный раствор называется сероводородной кислотой, двухосновна.

$$\mathbf{H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^- \leftrightarrow 2H^+ + S^{-2}}$$ слабая кислота.

$K_1=6\cdot10^{-8}$ $K_2=1\cdot10^{-14}$

Образует средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды) соли.

H_2S и сульфиды могут окислятся до S, SO_2, SO_4^{2-}

$$\mathbf{H_2S + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HBr}$$

$$\mathbf{H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + H_2O}$$

$$\mathbf{H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O}$$

$$\mathbf{H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O}$$

$$\mathbf{H_2S^{-2} + I_2 \rightarrow HI^- + S^0}$$

$$\mathbf{H_2S + HNO_{3конц} \rightarrow S^0\downarrow + NO_2 + H_2O}$$

Сульфаны (полисульфиды водорода)

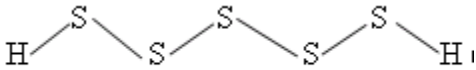
Т. к. связь S−S прочна, то существуют полисульфиды водорода (сульфаны) H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4 и т. д. В воде проявляют свойства более сильных кислот, чем H_2S, поэтому гидролизуются меньше. А их соли полисульфиды используются, как пестициды.

$$\mathbf{H_2S_X \quad X=1\div8}$$

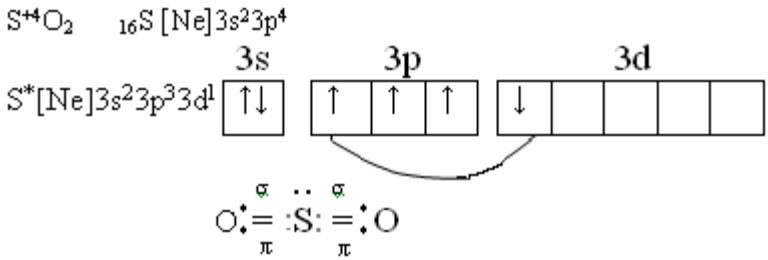
$$\mathbf{Na_2S+S=Na_2S_2}$$

$$\mathbf{Na_2S+2S=Na_2S_3}$$

Они имеют зигзагообразные цепи. Сульфаны – это жёлтые, вязкие жидкости с резким запахом, растворимые в растворах щелочей с образованием поли-сульфидов щёлочных металлов.



(сульфаны, если Na полисульфиды)



<u>Диоксид серы</u> (сернистый газ) SO_2 – бесцветный газ, с резким запахом, хорошо растворим в воде, менее токсичен , чем сероводород. Водный раствор называется сернистой кислотой, которая не существует в свободном виде.

$$\mathbf{SO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}}$$

$$K_1 = 2\cdot10^{-2}\ ; \qquad K_2 = 6\cdot10^{-8}.$$

Кислота средней силы.Образует средние соли сульфиты, кислые – гидросульфиты.

При нагревании сульфиты диспропорционируют:

$$4Na_2\overset{+4}{S}O_3 \overset{t}{=} 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + Na_2\overset{-2}{S}$$

$$\overset{+4}{S} - 2\bar{e} = \overset{+6}{S} \quad \Big|\ 3$$

$$\overset{+4}{S} + 6\bar{e} = \overset{-2}{S} \quad \Big|\ 1$$

$$\overset{-2}{S} \leftarrow \overset{+4}{S} \rightarrow \overset{+6}{S}$$

SO_2 сернистый газ, ангидрид сернистой кислоты (H_2SO_3). Один из основных источников загрязнения атмосферы, менее токсичен, чем H_2S.

SO_2 – бесцветный газ с резким запахом.

<u>Получение SO_2</u>

При сгорании серы $\mathbf{S + O_2 \xrightarrow{250^0C} SO_2\uparrow}$

при сгорании H_2S $\mathbf{2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2\uparrow + 2H_2O}$

при взаимодействии металлов с конц. H_2SO_4 **:**

$$Cu + 2H_2SO_{4\,конц} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

при обжиге сульфидов $2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2\uparrow$

или дисульфида железа $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$

Химические свойства SO_2

1) Реакции без изменения степени окисления (типичный кислотный оксид)

$$SO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$$

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2\,NaHSO_3$$

2) реакции с понижением степени окисления

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S\downarrow + H_2O$$

3) реакции с повышением степени окисления

$$Na_2\overset{+4}{S}O_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2HCl$$

В ряду соединений серы H_2S^{-2}, S^0_8, $S^{+4}O_2$, $S^{+6}O_3$ - если сера в промежуточной степени окисления, то обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

SO_2 - окислитель:

$$SO_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$$

$$SO_2 + C \rightarrow S + CO_2\uparrow$$

$$SO_2 + 2CO \rightarrow S + 2CO_2\uparrow$$

SO_2 – восстановитель:

$$2SO_2 + O_2 \overset{400\text{-}500,\ V_2O_5}{\leftrightarrow} 2SO_3$$

$$SO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

$$SO_2 + HNO_{3\,Конц} \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow$$

$$Pb^{+4}O_2 + SO_2 \rightarrow Pb^{+2}SO_4$$

SO_2 – ангидрид сернистой кислоты, при растворении (40 V в 1 V H_2O), образует неустойчивую **сернистую кислоту H_2SO_3**

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2O + SO_2 \leftrightarrow H_2SO_3 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^- \leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}$$

$K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-8}$

H_2SO_3 в свободном виде не выделена, также как SO_2 обладает двойственностью, её растворы при нагревании окисляются.

$$2H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2H_2SO_4$$

$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

$$H_2SO_3 + 2H_2S \rightarrow 3S\downarrow + H_2O$$

Соли получают:

1) $KOH + SO_2 \rightarrow KHSO_3$

$$2KOH + SO_2 \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$$

2) $CaCl_2 + Na_2SO_3 \rightarrow CaSO_3\downarrow + NaCl$

3) Пропусканием SO_2 в растворы солей более слабых кислот

$$Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2\uparrow$$

средние в кислые

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$$

Кислые в средние

$$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Сульфиты и гидросульфиты разлагаются сильными кислотами

$$NaHSO_3 + HCl \xrightarrow{t} NaCl + H_2O + SO_2\uparrow$$

$$K_2SO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} K_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$$

Сульфиты диспропорционируют $4K_2SO_3 \rightarrow K_2S + 3K_2SO_4$

$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$ – тиосульфат.

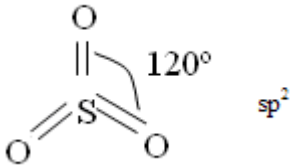
Подвергаются гидролизу

$$SO_3^{2-} + HOH \leftrightarrow HSO_3^- + OH^-$$

$$K_2SO_3 + HOH \leftrightarrow KHSO_3 + KOH$$

Триоксид серы (серный ангидрид) SO_3

SO_3 – ангидрид H_2SO_4. Бесцветная жидкость при $16^0C < t < 42^oC$, затвердевает при $t < 16^0C$, в газовой фазе при $t > 42^oC$, $t_{кип} = +45^oC$, ядовит, молекула имеет sp^2 гибридизацию, форму плоского треугольника, угол между связями - 120º.



В технике SO_3 получают окислением SO_2 в присутствии катализатора (Pt, оксиды ванадия)

$$2SO_2 + O_2 \overset{Pt}{=} 2SO_3$$ – ангидрид серной кислоты

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

В водных растворах H_2SO_4 – сильная двухосновная кислота. Гидратация H_2SO_4 сопровождается выделением большого количества теплоты за счёт образования гидратов:

$$H_2SO_4 \cdot H_2O$$
$$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$$
$$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$$

Поэтому смешивать H_2SO_4 с водой следует очень осторожно.

В виде SO_3 только в газовой фазе, хорошо полимеризуется в жидком состоянии циклический триммер, в кристаллические – зигзагообразные цепи. Термически нестоек при t>700º разлагается:

$$2SO_3 \overset{>700^0C}{\leftrightarrow} 2SO_2 + O_2$$

SO_3 –типичный кислотный оксид, бурно реагирует с водой (H_2O)

$$SO_{3(кр)} + H_2O_ж \rightarrow H_2SO_{4\,ж}$$

$$SO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O$$

$$SO_3 + CaO \rightarrow CaSO_4$$

$$SO_3 + NaOH_Р \rightarrow NaHSO_4$$

$$SO_3 + 2NaOH_К \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

S^{+6} (высшая) – поэтому сильнейший окислитель

$$5SO_3 + 2P \rightarrow P_2O_5 + 5SO_2\uparrow$$

$$3SO_3 + H_2S \rightarrow 4SO_2\uparrow + H_2O$$

SO_3 растворяется в безводной H_2SO_4 образуя олеум. Вливают серную кислоту тонкой струйкой в воду, а не наоборот.

Концентрированная H_2SO_4 поглощает пары воды, поэтому её применяют в качестве осушителя; она отнимает воду и от органических веществ обугливая их. Полиамиды (капрон, нейлон), шёлк быстро разрушаются ею, шерсть более устойчива к её действию.

Получение H_2SO_4

1) константный способ. катализатор – Pt, кислота получается любой концентрации. SO_2 поглощается H_2SO_4 получается олеум. Конценрацию (98%) получают смешиванием олеума с разбавленной H_2SO_4.

Схема получения:

$$FeS_2 \xrightarrow{O_2} SO_2 \xrightarrow[катализ]{O_2} SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$

2) нитрозный способ: катализатор – оксиды азота. Конечный продукт содержит 78% H_2SO_4

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$$

Химические свойства H_2SO_4

Концентрированная H_2SO_4 (ω=93 – 98%) более сильный окислитель (особенно при нагревании), окисляет даже металлы после H_2; не окисляет Fe(только при нагревании), Au, Pt- новые металлы.

В зависимости от концентрации:

$$\mathbf{(Ag, Cu)\ Zn + H_2SO_{4\,K} \xrightarrow{t} ZnSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O}$$

$$\mathbf{3Zn + 4H_2SO_4 \xrightarrow[\omega=50\%]{} 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O}$$

$$\mathbf{4Zn + 5H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O}$$

Конц. H_2SO_4 окисляет неметаллы:

$$\mathbf{2P + H_2SO_4 \xrightarrow{t} 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O}$$

$$\mathbf{S + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t} 3SO_2\uparrow + 2H_2O}$$

При комнатной t HI, HBr, H_2S

$$\mathbf{8HI + H_2SO_4 \rightarrow 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O}$$

$$\mathbf{H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + SO_2\uparrow + 2H_2O}$$

Разбавленная обладает всеми типичными свойствами кислот:

1) Изменяет окраску индикаторов.
2) Реакции с:

Основными оксидами $\mathbf{CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O}$

Амфотерными оксидами $\mathbf{ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O}$

Щёлочами $\mathbf{KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O}$

Нерастворимыми основаниями

$$\mathbf{Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O}$$

Солями $\mathbf{K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2 + H_2O}$

$$\mathbf{K_2SiO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2SiO_3\downarrow}$$

С аммиаком $\mathbf{2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4}$

И его водными растворами $\mathbf{NH_3 \cdot H_2O + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + H_2O}$

При взаимодействии с Ме в РСЭП до H_2 разб. H_2SO_4 обладает окислительными свойствами за счёт ионов H^+

$$\mathbf{Fe + H_2SO_{4\,р} \rightarrow FeSO_4 + H_2}$$

(у металлов реализуется низшая степень окисления).

Важное свойство её нелетучесть, поэтому используют для получения летучих кислот путём вытеснения из сухих (крист).

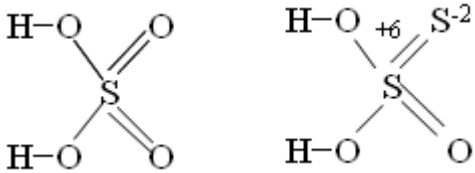
$$\mathbf{KCl_{кр.} + H_2SO_{4\,К} \rightarrow KHSO_4 + HCl\uparrow}$$

Безводная H_2SO_4 – вязкая маслянистая жидкость, требует осторожного обращения во избежание разбрызгивания вливать надо H_2SO_4 в воду, а не наоборот.

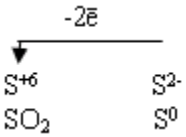
Тиосоединения. При замене в сульфат-ионе одного атома кислорода на атом серы образуются тиосульфат –ионы $S_2O_3^{2-}$.

В лаборатории тиосульфаты получают при кипячении раствора сульфита с порошком серы.

$$\mathbf{Na_2S^{+4}O_3 + S^0 = Na_2S_2^{+6/\,-2}O_3}$$



Тиосерная кислота неустойчива из-за протекания внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса. Поэтому при подкислении тиосульфатов они начинают выделять свободную серу и SO_2.



Сильные кислоты вытесняют из тиосульфатов тиосерную кислоту:

$$\mathbf{Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl = H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow}$$

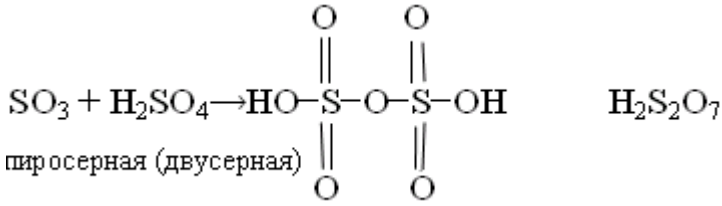
$$\mathbf{Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O}$$

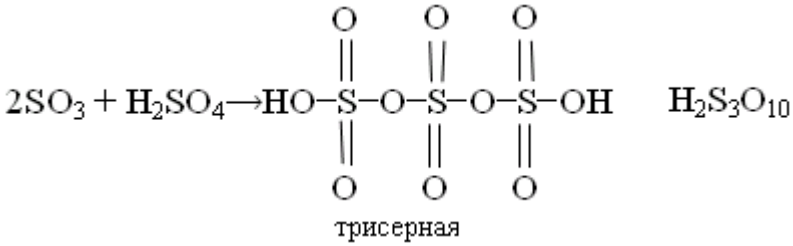
Наличие в тиосульфатах S^{-2} придаёт им восстановительные свойства.

В фотографии кристаллогидрат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (под названием гипосульфит) является основным компонентом для приготовления закрепляющих растворов, т.к. образует с ионами Ag^+ прочные комплексы $[Ag^+(S_2O_3)_2]^{3-}$, удаляет из фотоэмульсии неизрасходованные галогениды серебра.

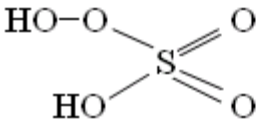
Пиросульфаты – соли пиросерной кислоты (двусерной), $\mathbf{H_2S^{+6}{}_2O_7}$.

Это смесь SO_3 и H_2SO_4, так называемый олеум (смесь полисерных кислот), состав можно представить $\mathbf{H_2SO_4 \cdot xSO_3}$.

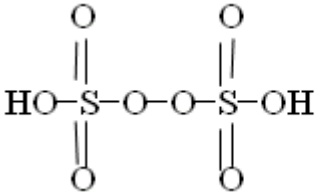




Пероксосульфаты $H^{+}_{2}SO^{-2}_{5}$ (пероксомоносерная) (мононадсерная)



одноосновная – водород, связанный с пероксидной группой не отщепляется



$H_2S_2O_8$
пероксодисерная
динадсерная

Применение солей

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова соль (в производстве соды, стекла)
$2CaSO_4 \cdot H_2O$ – алебастр (лепка, шины при переломах)
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – (горькая соль) в медицине слабительное.
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – для борьбы с вредителями сельского хозяйства.
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – для очистки воды, консервирования (предохранение древесины от гниения)
$BaSO_4$ – медицине рентгеноконтрастное вещество.
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – цинковый купорос – протрава при крашении тканей.

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
} квасцы, при дублении кожи и изготовлении красок.

4. Биогенная роль

Кислород – самый распространенный и самый активный и химически подвижный элемент земной коры. Кислород входит в состав свыше 1200 минералов. Господствуют среди них соли кислородных кислот и оксиды. Кислород образует соединения со всеми химическими элементами (кроме благородных газов) и с большинством из них реагирует непосредственно.

OH^-- составная часть воды – составляет 70% живого вещества.

Кислород входит практически во все жизненно важные молекулы. Исключительно велика его роль в процессах фотосинтеза. Выделяясь при фотосинтезе, он поступает в атмосферу.

С содержанием кислорода в воздухе, воде и почве связаны многие жизненные процессы. Например «горная болезнь» вызывается недостатком кислорода в высокогорных условиях.

Из рыб наименее требователен к содержанию кислорода карась, который спокойно живёт в заросших прудах, где почти весь кислород расходуется на окисление органических веществ. В то же время карп очень требователен в этом отношении. Ещё больше кислорода требуют форель и другиевиды рыб горных рек и водоёмов.

Ежегодно в мире сжигается 7-8 млрд. т. органического топлива, на что расходуется около 10-12 млрд.т. свободного кислорода атмосферы. Только один реактивный лайнер при перелете из Америки в Европу за 8 часов расходует 70-75т. кислорода. Примерно такое количество кислорода могут произвести за тоже время 25-50 тыс. га леса. Но советский географ Давитал подсчитал, что даже при 5% ежегодного прироста сжигаемого топлива уже примерно через 150-180 лет содержание кислорода в атмосфере может снизится до критического для человека предела.

Уменьшение парциального давления на 1/3 вызывает кислородное голодание, а на 2/3 – смертельный исход.

Сера – важнейший биофильный элемент, активно захватывается живым веществом, входит в состав белков и других соединений. Сера – относительно распространенный химический элемент. Содержание в земной коре равен $5 \cdot 10^{-2}$ %. В различных количествах сера входит в состав всех растительных и животных организмов. Особенно её много в белках. Её можно назвать «связывающим веществом» белка, поскольку главной функцией серы является обеспечение полипептидных связей в молекуле белка. Сульфидная сера содержится в крови многих позвоночных животных. Она – важный компонент многих биологически активных веществ (например, витаминов), гормонов инсулина и катализатора глютатиона. В животных организмах сера обнаружена в нервных тканях, в хрящах и костях, в желчи. Животные

усваивают этот элемент в основном в виде аминокислот, но всасываться из пищеварительного тракта могут и неорганические соединения (сульфаты, сероводород и т. д.)

Все органические соединения серы – суфамидные препараты: сульфидин, сульфазол, сульгин, сульфодимизин, стрептоцид и др. подавляют активность многочисленных микробов. Многие антибиотики также содержат в своём составе серу.

SO_2 и H_2SO_3 обесцвечивают многие красители, образуя бесцветные соединения, которые могут снова разлагается при нагревании или на свету, в результате чего окраска восстанавливается. Следовательно, белящее действие их отличается от белящего действия хлора. Обычно SO_2 белят шерсть, шёлк, солому. SO_2 убивает многие микроорганизмы. Поэтому для уничтожения плесневых грибков им окуривают сырые подвалы, погреба, винные бочки и др.Используют при перевозке и хранении фруктов и ягод.

$Ca(HSO_3)_2$ – сульфитный щелок – обрабатывают древесину и бумажную массу.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ } купоросы – ценные неорганические ядохимикаты, средства борьбы с насекомыми и возбудителями грибковых заболеваний.

Серный цвет – коллоиднодисперсная сера – используется как инсектицид и фунгицид.

Важнейшее для сельского хозяйства соединение H_2SO_4 в огромных количествах расходуется для производства фосфорных удобрений.

Серу используют в медицине, сельском хозяйстве как в свободном так и связанном виде. Молотую серу используют для опыливания растений против вредителей. SO_2 окуривают зернохранилища. Растения усваивают её из растворимых в воде сульфатов. В ветеринарии серные мази используют для лечения кожных заболеваний. Идёт на изготовление спичек.

В производстве резины серу (или её соединения) используют для вулканизации каучука, т. е. поперечного «сшивания» его макромолекул. При введении в каучук максимального количества серы в результате вулканизации получается эбонит - жёст-

кий материал, обладающий электроизоляционными свойствами. Сера используется при изготовления чёрного пороха, сероуглерода, H_2SO_4.

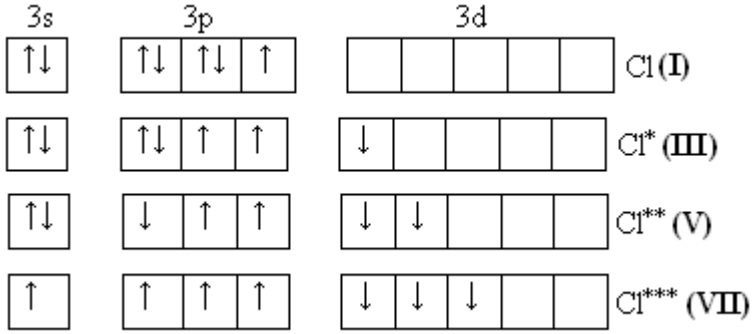
Селен используют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов. Многие селениды и теллуриды применяют как полупроводники. Добавка селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет.

ЛЕКЦИЯ 7
Тема: р - Элементы VII группы (галогены)

1.Общая характеристика элементов

Элементы фтор, хлор, бром, иод, астат составляют главную подгруппу VII группы – семейство **галогенов** (в переводе с греческого соль рождающие). Объясняется их способностью образовывать бинарные соединения типа NaCl за счёт проявления ими окислительных свойств.

На внешнем уровне у них 7 электронов $\mathbf{ns^2np^5}$**,** электронная конфигурация обусловливает характерную степень окисления всех элементов в их соединениях (-1). В то же время для хлора, брома и иода известны соединения, где их степени окисления имеют положительные значения: +1, +3, +5, +7.



До завершения оболочки не достаёт 1 электрона. Поэтому галогены – сильные окислители. Это типичные неметаллы (за

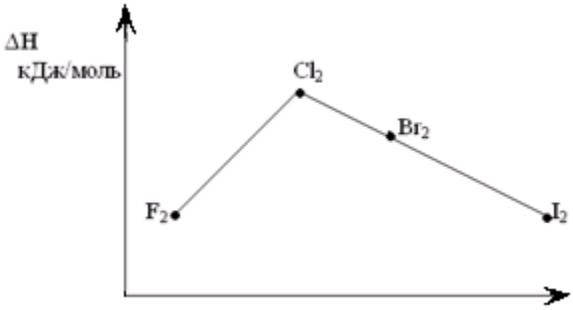
исключением At, и отчасти иода). Обладают большим сродством к электрону (сродство к электрону – энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного электрона).

Легко присоединяют электрон $Э + e^- = Э^-$, достраивая электронную оболочку до устойчивой оболочки атомов ближайших благородных газов. Радиус иона больше радиуса атома, так как при присоединении электронов радиус увеличивается. Окислительная способность (т.е. способность присоединять электроны у галогенов уменьшается от F к At). Поэтому фтор вытесняет все следующие за ним галогены, у йода и астата появляются металлические признаки.

При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ, состоящих из двухатомных молекул типа Hal_2 - F_2, Cl_2, Br_2, I_2.

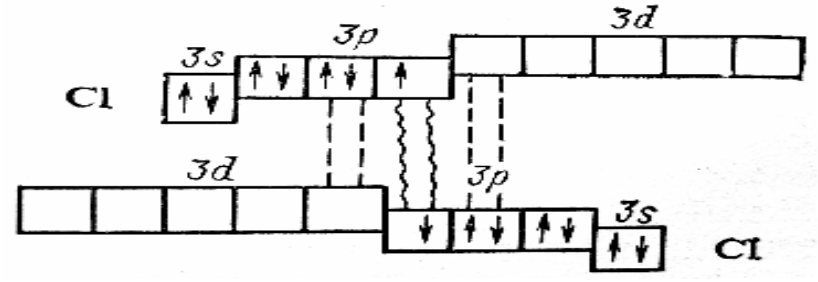
F - F
Cl – Cl
Br - Br
I – I

Сила связи Э – Э уменьшается вниз по группе за исключением связи F – F, которая неожиданно слабее (причина этого, по-видимому, состоит в более близком расположении неподелённых электронных пар из-за малых размеров атома фтора, отталкивание неподелённых электронных пар ослабляет связь). В Cl_2, Br_2, I_2 – дативная связь дополнительная, за счёт спаренных p-электронов одного атома и вакантных d-орбиталей другого.



Аномальное изменение энергии связи связано с различными размерами атомов. $E_{F2} < E_{Cl2}$ за счёт малых размеров атома F. На

близком расстоянии атомы отталкиваются друг от друга. С одной стороны в молекуле Cl_2 действуют силы отталкивания между неподелёнными электронными парами, находящихся на близком расстоянии. Самой прочной молекулой является молекула Cl_2. Это связано с тем, что в дополнение к образованию связи по спин-валентному механизму, происходит добавочное взаимодействие свободных электронных пар одного атома хлора со свободной d орбиталью другого - по донорно-акцепторному механизму. Такие дополнительные связи называются **дативными** и приводят к упрочнению молекулы.

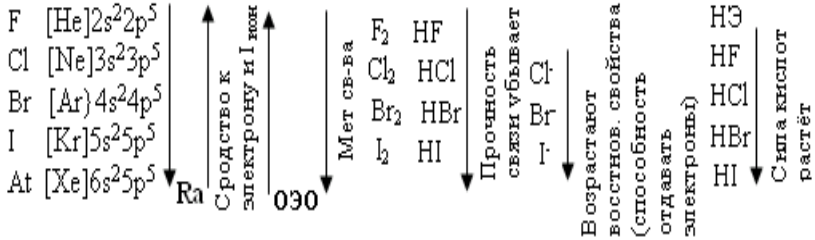


Уменьшение энергии связи от Cl_2 к I_2 объясняется увеличением расстояний между атомами. Увеличение $t_{плавл.}$ связано с тем, что с увеличением размера атома возрастает поляризуемость молекул и усиливается способность к межмолекулярному взаимодействию, а чем более прочная связь между молекулами, тем более высокая $t_{плавл.}$.

Физические свойства галогенов существенно различаются: так, при нормальных условиях F_2 – зеленовато – жёлтый, трудно сжижаемый газ с резким запахом. Фтор крайне токсичен, при попадании а организм человека вызывает отёк лёгких, разрушение зубов, ногтей, ломкость кровеносных сосудов, повышает хрупкость костей.

Cl_2 – также газ желто – зеленого цвета, но сжижается легко; Br_2 – красно- коричневая густая жидкость со зловонным запахом, ядовит (единственный жидкий при обычных условиях неметалл). I_2 – фиолетовые кристаллы. Для человека смертельная доза 2-3 г йода, но в форме иодид - ионов безвреден.

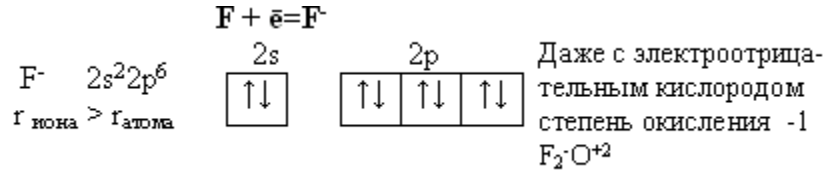
Общая характеристика VII группы



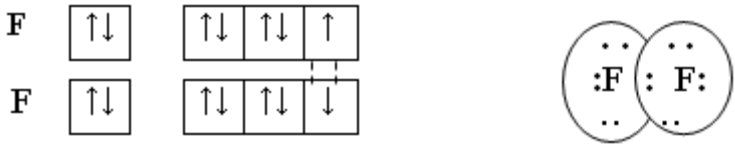
Галоводороды - летучие водородные соединения галогенов, хорошо растворимы в воде, ведут себя в водных растворах как кислоты. Сила кислот (способность к диссоциации на ионы) растёт сверху вниз, т. к. уменьшается прочность связи Н – Э в молекулах от F к At.

2.Особые свойства фтора, как наиболее электроотрицательного элемента

Фтор. Из всех галогенов у него наименьший радиус. Относительная электроотрицательность равна 4, это самый электроотрицательный элемент, во всех соединениях имеет степень окисления – 1, остальные галогены от – 1 до + 7.

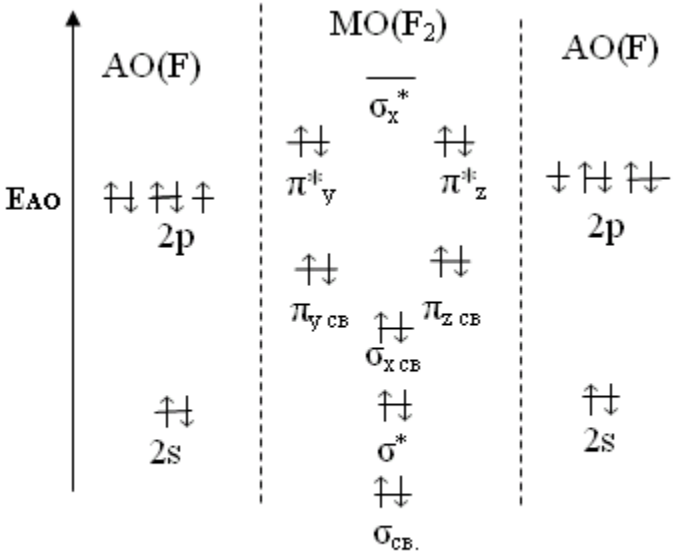


Строение молекулы F_2 по МВС



(обменный механизм)

Строение молекулы F_2 по ММО



$$ПС = \frac{N_{ce} - N_p}{2} = \frac{8-6}{2} = 1$$

Исключительная химическая активность фтора обусловлена с одной стороны большой прочностью образуемых им связей, так энергия связи H - F 566кДж/моль, с другой стороны низкой энергией связи в молекуле F_2 – 151кДж/моль.

Большая энергия связей Э – F является следствием значительной электроотрицательности фтора и малого размера его атома.

Низкое значение энергии связи в молекуле F_2, объясняется сильным отталкиванием электронных пар, находящихся на π-орбиталях, обусловленным малой длинной связи F – F. Благодаря малой энергии связи молекулы фтора легко диссоциируют на атомы и энергия активации реакций с элементарным фтором обычно невелика, поэтому процессы с участием F_2 протекают очень быстро.

Нахождение в природе

F CaF_2 - плавиковый шпат
$Na_3[AlF_6]$ – криолит
$Ca^{+2}{}_5(PO_4)^{-3}{}_3F$ - фтораппатит

Cl NaCl - поваренная (каменная соль)
$KCl{\cdot}NaCl$- сильвинит
$KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$- карналит

Br в нефтяных скважинах

I в морской воде

Способы получения

F_2 - только электролизом расплавов солей (в смеси с HF) $KF{\cdot}HF$

$$K^- \quad HF + 2\bar{e} = H_2 + 2F^-$$
$$A^+ \quad 2F^- - 2\bar{e} = F_2$$

<u>в промышленности</u>

Электроды из Ni, либо сплавов Ni с Fe, Mn, Cu, т. к. F_2 очень активен и реагирует почти со всеми элементами. Ni устойчив в атмосфере фтора за счёт образования плёнки NiF_2. Поэтому F_2 хранят в баллонах, выполненных на основе сплавов никеля.

$$CoF_3 = CoF_2 + ½F_2$$

в лаборатории разложением фторидов.

Cl_2 в лаборатории действием сильных окислителей на соляную кислоту

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

(при обычной температуре)

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

$$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$2AuCl_3 \rightarrow 2Au + 3Cl_2$$

Промышленный способ – электролиз водных растворов поваренной соли NaCl

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 + Cl_2 + 2NaOH$$

К (-) $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$

А (+) $2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$

Br_2 и **I_2** получаются реакциями замещения

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$

$$NaЭ + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Э_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$(Э = Br_2, I_2)$$

$$NaI + NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + NO_2 + Na_2SO_4$$

Химические свойства галогенов

Стандартная энтальпия диссоциации $\Delta H > 0$ (энергия поглощается)

$$Э_{2(г)} = 2Э_{(г)}$$

Первое сродство к электрону галогена $X_{(г)} + \bar{e} = X^-_{(г)}$ $\Delta H<0$ (энергия выделяется).

Энергия выделяется при образовании галогенида

$$M^+_{(г)} + X^-_{(г)} \rightarrow MX_{(тв)}$$

Фтор реагирует со взрывом со всеми металлами и неметаллами, кроме O_2, N_2, GaI_2 при этом во всех соединениях с фтором элементы имеет высшую степень окисления.

Например:

$$SiO_2 + 2F_2 = Si^{+4}F_4 + O_2$$ (во фторе горит SiO_2, H_2O)

$t = 0^o – 90^o$ $$H_2O + F_2 = H^+F + O^{+2}F_2$$ ($H_2O + F_2 = HF + O_2$ (O_3))

$t > 90^o$ $$(H_2O) + F_2 = 2HF + O$$

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$ – во фторе горит вода

$$\begin{array}{l|l} F_2 + 2e^- = 2F^- & 2 \\ 2O^{2-} - 4e^- = O_2^0 & 1 \end{array}$$

$$2Au + 3F_2 = 2AuF_3$$

$$5P + 5F_2 = 2PF_5$$

$$2NH_3 + 3F_2 = 6HF + N_2$$

$$F_2 + NaOH_P \rightarrow NaF + OF_2 + H_2O$$

$$2F_2 + 4NaOH_K \rightarrow 4NaF + O_2 + 2H_2O$$
$$(O_3)$$

$$F_2 + Xe \rightarrow XeF_4$$

В ряду Cl_2, Br_2, I_2 окислительная активность падает, а восстановительная активность увеличивается, поэтому, если протекает реакция,

$$\underset{ок.}{Cl_2} + \underset{восст}{I_2} + H_2O \rightarrow HCl + HIO_3$$

хлор выступает в роли окислителя.

1) Галогены реагируют с неметаллами, образовывая галогениды:

$$Cl_2, Br_2, I_2 + P \begin{cases} PCl_5, PI_5 \\ PCl_3, PBr_3 \end{cases}$$

2) С металлами, которые приобретают высшую степень окисления:

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

3) реагируют с H_2, только Br_2 и Cl_2

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\omega} 2HCl \text{ (цепная реакция)}$$

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{6000°C} 2HBr \quad \Delta G=-53 кДж/моль$$

$$H_2 + I_2 \not\rightarrow \quad \Delta G=1,75 кДж$$

4)Cl_2 и Br_2 реагируют с H_2Oобразуя хлорную и бромную воду, а с I_2 реакция практически не протекает

$$\mathbf{Гal_2 + H_2O \rightarrow HГal + HГalO}$$

5) Гal взаимодействует с растворами щёлочей, продукты зависят от температуры

$$\mathbf{Cl_2 + NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O}$$

$$\mathbf{3Cl_2 + 6NaOH \xrightarrow{t>70°C} 5NaCl + NaClO_3 + 2H_2O}$$

с I_2 один продукт, $NaIO_3$, а NaIO – не образуется.

$$\mathbf{I_2 + NaOH \rightarrow NaI + NaIO_3 + H_2O}$$

В ряду Cl_2 – Br_2 – I_2 – металлические свойства усиливаются, что связано с увеличением размера атома. Поэтому I_2 реагируя с концентрированной HNO_3, образует катион I^+, или присутствует в кислотном остатке в виде IO_3^-.

$$\mathbf{I_2 + AgNO_3 \rightarrow AgI + INO_3}$$

$$\mathbf{I_2 + HNO_{3\,конц.} \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O}$$

$ICl O_4$ – перхлорат йода, йод в катионной форме неустойчив

		$t_{кип.}$°C	$K_{дис.}$	α	ΔH^o_f кДж/моль	агрег. сост.
HF	0,43	+19,5	$7,2 \cdot 10^{-4}$ (слабая)	10%	-26,8	жидкость
HCl	0,17	-84,5	Сильные кислоты	92	-92	газ
HBr	0,12	-66,8		93	-35	газ
HI	0,05	-35		95	+25	газ
	1/d					

Устойчивость падает ↓; Восст. активность возрастает ↓; Энергия связи уменьшается ↓; Полярность связи уменьшается ↓

Водные растворы HГal – кислоты, сила кислот ↓ увеличивается.

3. Способы получения галогеноводородов и их свойства

HF $H_2 + F_2$ – не получается из-за высокой Q

$$1)\ CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4\underset{\text{летуча}}{\downarrow} + 2HF\uparrow$$

$$2)\ KHF_2 \xrightarrow{t} KF + HF$$

HCl

$$1)\ H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

$$2)\ NaCl_к + H_2SO_{4\ конц.} \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

$$3)\ BCl_3 + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + HCl\uparrow$$

HBr, HI

$NaBr_т$, $NaI_т$ $+ H_2SO_4 \not\rightarrow$ т. к. NaBr и NaI – сильнейшие восстановители, вначале образуется Br_2 и I_2 (HBr и HI)

Протекает ОВР

$$NaBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$NaI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + S + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$(H_2S)$$

Поэтому HBr и HI получают гидролизом галогенидов фосфора.

$$PBr_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HBr^-$$

$$PBr_3 + H_2O \rightarrow HBr\uparrow + H_3PO_3^-$$

$$PI_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI$$

Безводный HF неэлектролит, а в жидком HF возможны процессы ионизации.

$$2HF \rightarrow H^+ + HF_2^-$$

$$3HF \rightarrow HF_2^- + H_2F^+$$

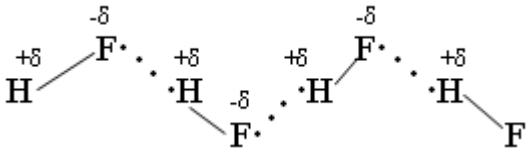
Жидкий HF образует целые цепочки, состоящие из молекул HF^- (6,8) $(HF)_4$, $(HF)_6$, $(HF)_8$, только при t = 3500ºС возможен разрыв связи H – F.

Вследствие наличия сильной водородной связи даже в парах молекулы HF ассоциированы. HF может смешиваться с H_2O в неограниченном количестве, образуя слабую плавиковую кислоту, при этом между молекулами HF и H_2O также возникают водородные связи.

$$F^- + HF = HF_2^-$$

$$\underline{HF + H_2O \rightarrow H_3O^+ + F^-}$$

$$2HF + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HF_2^-$$



HF хранят в сосудах из платины или полиэтилена. В стеклянном сосуде хранить нельзя т. к. в стекле есть SiO_2, а плавиковая кислота разрушает стекло.

$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ – реакция травления стекла

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

Для HF характерны обычные свойства кислот

$$Zn + 2HF = ZnF_2 + H_2$$

$$3HF + Al(OH)_3 = AlF_3 + 3H_2O$$

$$HF + KOH = KHF_2 + H_2O$$

$$NH_3 + 2HF = NH_4HF_2$$

Фториды – в основном нерастворимые соединения. Как и другие бинарные соединения они бывают:

Основные - галогениды металлов.

Амфотерные - с амфотерными элементами.

Кислотные - с неметаллами.

$$\underbrace{NaF \quad MgF_2}_{\substack{\text{осн.} \\ \text{ионный тип связи}}} \quad \underbrace{AlF_3}_{\text{амф.}} \quad \underbrace{SiF_4 \quad PF_5 \quad SF_6}_{\substack{\text{кисл.} \\ \text{ковалентный тип связи}}}$$

$$2KF + SiF_4 \rightarrow K_2[SiF_6]$$

$$3\underset{о}{NaF} + \underset{к}{AlF_3} \rightarrow Na_3[AlF_6] \qquad 2\underset{о}{KF} + \underset{к}{BeF_2} \rightarrow K_2[BeF_4]$$

$$3\underset{к}{SiF_4} + 2\underset{о}{AlF_3} \rightarrow Al_2[SiF_6]_3$$

$$2\underset{к}{KI} + \underset{о}{HgI_2} \rightarrow K_2[HgI_4] \qquad KBr + AlBr_3 \rightarrow K[AlBr_4]$$

Для элементов 2-го периода К.ч. = 4
3-го периода К.ч. = 6

Основные фториды гидролизуются, только растворимые в воде:

$$2NaF + H_2O \rightarrow NaHF_2 + NaOH$$

Кислотные гидролизуются с образованием 2-х кислот:

$$\begin{array}{ll} & SiF_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HF \\ + & 2SiF_4 + 4HF \rightarrow 2H_2[SiF_6] \\ \hline & 3SiF_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 2H_2[SiF_6] \end{array}$$

Свойства HCl, HBr, HI

Водные растворы – сильные кислоты, галогениды – сильные восстановители:

$$2HCl^- + O_2 \overset{t}{\leftrightarrow} 2H_2O^{-2} + Cl_2^0 \quad \text{процесс Дикона}$$

при $t < 600^0C$ окислитель - кислород, при высоких – хлор, поэтому процесс может протекать в прямом и обратном направлениях.

$$HI^- + O_2 \rightarrow HI^{+5}O_3 + H_2O$$

Восстановительные свойства HГal проявляются в реакциях с кислотами:

$$HCl + H_2SO_{4\,конц.} \not\rightarrow$$

$$HBr + H_2SO_{4\,к.} \rightarrow Br_2 + S + H_2O$$

$$HI \qquad\qquad I_2 \quad (H_2S)$$

$$HBr + H_2SO_{4\,разб.} \rightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$$

$$I_2$$

Для всех этих кислот характерны реакции с Me, с основными оксидами, с основаниями и некоторыми солями. HCl при взаимодействии с сильными окислителями окисляется до свободного хлора.

$$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

Гидролиз галогенидов

Основной галогенид – с образованием сильного электролита:

$$MgCl_2 + HOH \leftrightarrow MgOHCl + HCl$$

$$2KF + HOH \rightarrow KHF_2 + KOH$$

Кислотный галогенид - с образованием 2-х кислот

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$$

4. Кислородсодержащие соединения галогенов

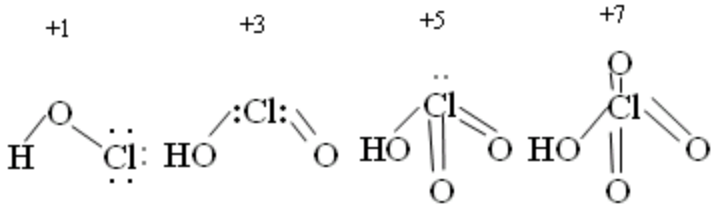
Галогены непосредственно с кислородом не взаимодействуют. Это обусловлено небольшой энергией связи Г-О и невозможностью использовать высокие температуры для осуществления реакций окисления, т.к. для них $\Delta S^0 < 0$, оксиды получают косвенным путём.

При 25ºС сравнительно стабильны следующие кислородные соединения:

$$\overset{+1}{Cl_2O} \quad \overset{+4}{ClO_2} \quad \overset{+6}{Cl_2O_6} \quad \overset{+7}{Cl_2O_7}$$

в соединениях с O_2 хлор проявляет степени окисления (с. о.):

с. о.	+1	+3	+4	+5	+6	+7
оксид	Cl_2O		ClO_2 Cl_2O_4		Cl_2O_6	Cl_2O_7
кислота	$HClO$	$HClO_2$	$HClO_2$ $HClO_3$	$HClO_3$	$HClO_3$ $HClO_4$	$HClO_4$



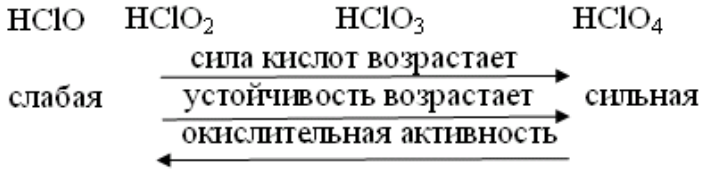
Если сопоставить свойства кислот со структурой молекул, то можно отметить следующее: с ростом степени окисления хлора уменьшается число несвязывающих электронных пар и происходит постепенное достраивание кислородного окружения хлора до тетраэдрического.

Увеличение силы кислот $HClO$ – $HClO_4$ обусловлено тем, что с ростом числа кислородных атомов электронные облака всё больше стянуты к центральному атому и связь H – O становится всё более полярной.

Окислительные свойства уменьшаются, у оксо-анионов

ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^- - увеличивается прочность связи кислорода с хлором.

Оксикислоты хлора



Возрастание силы кислот связано с увеличением количества кислорода, который оттягивает на себя электронную плотность и прочность связи H – O ослабевает.

Возрастание устойчивости связано с увеличением степени окисления хлора и большим количеством электронов, принимающих участие в образовании связи. Во всех соединениях Cl – в sp^3 гибридизации.

Самая высокая окислительная способность у хлорноватистой кислоты, за счет атомарного кислорода.

$$HClO = HCl + O$$

	кислота	соли
$\overset{+1}{Cl_2}O + H_2O = 2H\overset{+1}{Cl}O$	хлорноватистая	гипохлориты
Cl_2O – ядовитый жёлто-бурый газ с запахом хлора		
$2\overset{+4}{Cl}O_2 + H_2O \rightarrow H\overset{+3}{Cl}O_2$	хлористая	хлориты
$2\overset{+4}{Cl}O_2 + H_2O \rightarrow H\overset{+5}{Cl}O_3$	хлорноватая	хлораты
ClO_2 – жёлто-зелёный газ, взрывоопасный, токсичный.		
$\overset{+6}{Cl_2}O_6 + H_2O \rightarrow H\overset{+5}{Cl}O_3$	хлорноватая	хлораты
$\overset{+6}{Cl_2}O_6 + H_2O \rightarrow H\overset{+7}{Cl}O_4$	хлорная	перхлораты
Cl_2O_6 – вязкая тёмно-красная жидкость.		

$\overset{+7}{Cl_2}O_7 + H_2O = 2H\overset{+7}{Cl}O_4$ – одна из самых сильных кислот

Cl_2O_7 – взрывоопасная бесцветная маслянистая жидкость.

<u>Реакции разложения HClO</u>

1. $HClO \rightarrow HCl + O$
2. $2HCl^{+1}O \rightarrow HCl^{-} + HCl^{+3}O_2$
3. $2HClO \rightarrow Cl_2O + H_2O$

Отбеливающий эффект

$$NaClO + CO_2 + H_2O \rightarrow HClO + NaHCO_3$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$$

$$ClF + H_2O \rightarrow HClO + HF$$

$$Cl_2 + KOH_{хол} \rightarrow KCl + KClO + H_2O$$

$$Cl_2 + KOH_{гор} \rightarrow KCl + KClO_3 + H_2O$$

Гипохлорит калия $KClO \rightarrow KCl + O_2$

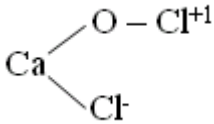
$$KClO \rightarrow KCl + KClO_2$$

$(KClO_3)$

$(KClO_4)$

<u>Получение белильной извести.</u>

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O$$



-очень сильный окислитель даже на воздухе разлагается

$$CaOCl_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + CaCO_3 + O$$

$$CaOCl_2 + HCl \rightarrow CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

ClO_2 – газ жёлтого цвета $HClO_3$ напоминает HNO_3

$KClO_3$ - бертолетова соль

$$KClO_3 \xrightarrow{кат} KCl + O_2$$

$$KClO_3 \rightarrow KCl + KClO_4$$

$$\underbrace{HClO_3 + HCl}_{\text{царская водка}}$$

Cl_2O_6 - тёмно-красная жидкость, получена

$$2ClO_2 + O_3 \rightarrow Cl_2O_6 + O_2$$

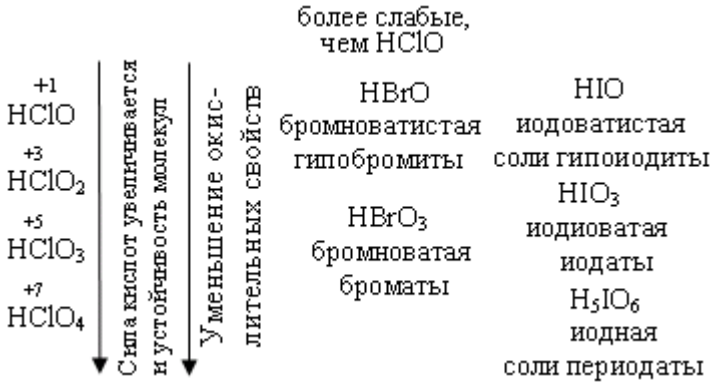
Cl_2O_7 - маслянистая бесцветная жидкость, получается обезвоживанием $HClO_4$

$$2HClO_4 + P_2O_5 \rightarrow Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

Окислительные свойства почти не проявляет

$$KClO_4 + H_2SO_{4\,(к)} \rightarrow HClO_4 + KHSO_4$$

$$KClO_4 \rightarrow KCl + O_2$$ разложение



Самая высокая окислительная способность у хлорноватистой кислоты.

$$HClO = HCl + O$$

Кислородсодержащие кислоты брома и йода

H_5IO_6 можно получить

$$IF_7 + 4H_2O \rightarrow 7HF + H_5IO_6$$

	$HCl^{+1}O$	$HBrO$	HIO
	сила кислот уменьшается →		
$K_д$	$3\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-11}$	$3{,}5\cdot10^{-13}$
	устойчивость увеличивается →		
	окислительные свойства падают →		
степень окисления +3 не характерна			
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
	сила кислот уменьшается →		
	окислительные свойства падают →		
	устойчивость возрастает →		
+7	$HClO_4$ сильная	-	H_5IO_6 слабая кислота кристаллическое вещество

5. Биогенная роль (фтор и йод как микроэлементы)

Безводный перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$ жадно поглощает воду, образуя кристаллогидраты. Это один из наиболее сильных осушителей. Техническое название ангидрон. Он удобен тем, что после поглощения воды может быть вновь обезвожен нагреванием.

Действуя хлором на сухой гидроксид кальция получают смесь, называемую хлорной или белильной известью, которая состоит из гипохлорита и хлорида кальция.

$$\mathbf{2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O}$$

Гипохлорит кальция используется как дезинфицирующее вещество (хлорная известь). Белильная известь – это белый порошок с резким запахом. Применяется для отбеливания тканей и бумаги, дезинфекции в медицине и дегазации в противохимической обороне. Окисляет хлорная известь потому, что входящий в её состав гипохлорит кальция взаимодействует во влажном воздухе с двуокисью углерода.

+1 активный хлор обеспечивает дезинфицирующее свойство

$$\mathbf{Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O = 2HClO + CaCO_3\downarrow}$$

хлорноватистая кислота далее разлагается с выделением активного кислорода (атомного). Активный кислород обесцвечивает краски (пигменты) и убивает микробы.

$$\mathbf{HClO = HCl + O} \qquad \mathbf{H - Cl - O}$$

KCl –удобрение (калийная соль).

Раствор I_2 в водном растворе KI, I_2 + KI – раствор Люголя в медицине.

AgBr, AgCl, AgI – в фотографии.

$BaCl_2$ – ядовитое вещество для борьбы с вредителями с/х.

$CaCl_2$ – для осушения газов (образуется $CaCl_2 \cdot 6H_2O$), в медицине

$HgCl_2$ – сулема сильный яд разбавленные растворы используются для протравливания семян.

AgBr – в медицине для успокоения нервной системы.

Хлораты **$NaClO_3$, $Mg(ClO_3)_2$, $Ca(ClO_3)_2$ –** гербициды сильного действия, т. е. уничтожают все растения. В меньших дозах действуют как дефолианты.

NaI, KI отхаркивающие средства при заболеваниях дыхательных путей.

$$\mathbf{Cl_2 + KOH \rightarrow \underbrace{KClO + KCl}_{\text{Жавелева вода}} + H_2O}$$

Учебное издание

Апанович Зинаида Васильевна

Курс лекций по дисциплине
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Учебно-методическое пособие

Ст. корректор Ж.И. Бородина
Компьютерная вёрстка: З.В. Апанович

Подписано в печать
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать Riso. Усл. печ. л. 8,25. Уч.-изд. л. 9,14
Тираж … экз. Заказ №

Учреждение образования
«Гродненский государственный аграрный университет»
Л.И. №02330/0133326 от 29.06.2004
230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела
Учреждения образования «Гродненский государственный
аграрный университет».
230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28