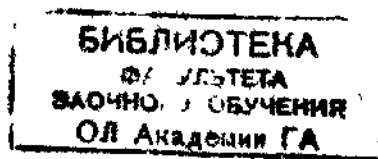


МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Государственная служба гражданской авиации  
АКАДЕМИЯ ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания  
по изучению курса и контрольные задания  
Для студентов заочного факультета  
специализации "ОАБ"



Санкт-Петербург

2001

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная служба гражданской авиации

АКАДЕМИЯ ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Методические указания**  
по изучению курса и контрольные задания  
Для студентов заочного факультета

специализации "ОАБ"

Санкт-Петербург

2001

Одобрено и рекомендовано к изданию  
Методическим советом Академии

Ш87(03)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ Методические указания по изучению  
курса и контрольные задания / Академия ГА, С -Петербург, 2001

Издаются в соответствии с программой курса Содержат общие  
методические указания, перечень разделов и вопросов программы курса и их  
краткое описание, перечень литературы для изучения дисциплины и задания к  
контрольной работе №2 "Неорганическая химия"

Предназначены для студентов заочного факультета специализации  
"Организация авиационной безопасности"

Библи 6 назв Табл 17

Составитель Арбузов В И , доктор физ -мат наук, проф

Рецензент Немилев С В , доктор хим наук, проф

© Академия гражданской  
авиации, 2001

Курс состоит из двух частей: общей химии и неорганической химии. В первом семестре изучается общая химия, во втором - неорганическая. Настоящие методические указания охватывают вторую часть курса.

Учебная работа студента-заочника по изучению курса химии включает: самостоятельное изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям в соответствии с программой курса, решение задач, в том числе и задач контрольных работ, присутствие на установочных лекциях и консультациях в период экзаменационной сессии; выполнение лабораторных работ, сдачу зачетов и экзаменов.

В силу специфики формы обучения основной упор в изучении дисциплины делается на самостоятельную работу студентов-заочников в течение всего учебного года. Для наиболее рациональной организации такой работы студенту следует руководствоваться следующими рекомендациями.

1 В связи со сложностью и большим объемом материала по курсу неорганической химии не следует откладывать начало его изучения на предсессионный период. Целесообразно сразу после получения настоящих методических указаний взять в библиотеке по месту жительства или работы рекомендованную учебную литературу, по возможности не ограничивая себя одним учебником.

2 В соответствии с программой курса изучить по учебникам и настоящим методическим указаниям теоретический материал, составляя краткий конспект по каждому рассматриваемому вопросу и воспроизводя его содержание по памяти на бумаге. При этом особое внимание следует обратить на законы, описывающие количественные соотношения между элементами или веществами, вступающими в химическую реакцию и образующимися в ее ходе.

3 Ознакомление с теоретическим материалом по соответствующим разделам курса должно обязательно подкрепляться решением типовых задач. В

обоих случаях следует пользоваться сборниками задач и упражнений по химии для студентов нехимических специальностей, задачами, приводимыми в настоящих методических указаниях, периодической таблицей химических элементов. Необходимо знать ее структуру, принцип построения и все условные обозначения.

4 В ходе самостоятельного изучения курса неорганической химии в период между сессиями следует использовать любые возможности присутствия на лекциях или семинарских занятиях по курсу неорганической химии в высших учебных заведениях или учебно-консультационных пунктах, если таковые имеются по месту жительства. Если это доступно, может быть также полезен просмотр видеозаписей лекционных курсов по химии, которые готовятся ведущими вузами страны.

5 В сессионный период не следует допускать пропусков установочных лекций, лабораторных работ и консультаций.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Глинка Н. Л. Общая химия. - Л. Химия, 1983. 704 с.
- 2 Коровин Н. В. Общая химия. Учебн. для технич. направл. и спец. вузов. 2-е изд. М. Высшая школа, 2000. 558 с.
- 3 Гольфман М. И., Юсратов В. П. Химия. Серия "Учебники для вузов, специальная литература". С-Петербург "Лань", 2000. 480 с.
- 4 Киреев В. А. Курс физической химии. М. Химия, 1975. 776 с.
- 5 Гаршин А. П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. 2-е изд., испр. и доп. - Серия "Учебники для вузов, специальная литература". С-Петербург "Лань", 2000. 288 с.
- 6 Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. Учебное пособие для вузов / Под ред. В. А. Рабиновича и Х. М. Рубиной. Л. Химия, 1985. 264 с.

## ПРОГРАММА

### Раздел 1 Происхождение и распространенность химических элементов.

#### Водород

Распространенность химических элементов в Земной коре и во Вселенной, их взаимопревращения Физические и химические свойства водорода, его получение и важнейшие соединения.

### Раздел 2 благородные газы и галогены

Групповые свойства благородных газов, их физические и химические свойства, использование благородных газов в технике

Групповые свойства галогенов, физические и химические свойства, способы получения, важнейшие соединения, области использования галогенов и их соединений

### Раздел 3 Элементы главной подгруппы VI группы Периодической системы элементов (халькогены)

Групповые свойства кислорода, серы, селена и теллура Основные соединения кислорода и серы Кислородные соединения серы оксиды, кислоты. Отношение серной кислоты (концентрированной и разбавленной) к металлам, пассивация металлов Роль серы в экологии.

### Раздел 4 Элементы главной подгруппы V группы Периодической системы элементов

Групповые и индивидуальные свойства азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Аллотропные модификации фосфора, мышьяка и сурьмы. Особое положение азота в подгруппе Соединения азота: аммиак, гидразин, оксиды и кислоты. Отношение азотной кислоты (концентрированной и разбавленной) к металлам, пассивация металлов

Соединения фосфора с водородом и галогенами Оксиды и кислоты фосфора Соли ортофосфорной кислоты Минеральные удобрения на основе фосфора

## Раздел 5 Элементы главной подгруппы IV группы Периодической системы элементов

Групповые свойства углерода, кремния, германия, олова и свинца Особая роль углерода и кремния в природе Аллотропные модификации углерода, их свойства и взаимные превращения Полупроводники кремний, германий и серое олово Модификации олова Методы получения особо чистых кристаллов кремния Свинец

Химические соединения углерода Карбиды и их классификация Карбид кремния, его свойства и области применения Соединения углерода с галогенами и серой Оксиды углерода, их свойства, использование Роль диоксида углерода в экологии Угольная кислота и карбонаты

Химические соединения кремния с галогенами, серой, водородом Диоксид кремния и его структурные (полиморфные) модификации, кварц и кварцевое стекло, их свойства Полиугольные кислоты, их конденсация Силикаты и их классификация Стекла и стеклокристаллические материалы, глиняная керамика

## Раздел 6 Общие свойства металлов и сплавов

Положение металлов в Периодической системе элементов Основные физические и химические свойства металлов Металлы главных и побочных подгрупп Структура и природа (происхождение) энергетических зон (валентной зоны, зоны проводимости и запрещенной зоны) в металлах Модель металлической связи, электронный газ Особенности энергетической (зонной) структуры диэлектриков и полупроводников

Способы добывания металлов из руд Коррозия металлов, ее классификация и способы борьбы с нею

Кристаллическое строение металлов, поликристаллы и монокристаллы  
 Типы плотнейшей упаковки атомов и основные кристаллические структуры  
 Растворимость металлов друг в друге в расплавленном и твердом состояниях  
 Классификация сплавов Диаграммы состояния металлических сплавов, эвтектика  
 Металлические стекла

### Раздел 7 Элементы главной подгруппы III группы Периодической системы элементов

Особенности III группы Периодической системы Групповые физические и химические свойства элементов главной подгруппы, индивидуальные свойства бора, алюминия, галлия, индия и таллия Характеристика лантаноидов и актиноидов Химические свойства бора и его основные соединения гидриды (бораны), бориды, борный ангидрид, борные кислоты Физические и химические свойства алюминия и его применение в технике Полиморфные модификации оксида алюминия Химические свойства гидроксида алюминия.

### Раздел 8 Элементы главной подгруппы II группы Периодической системы элементов

Групповые физические и химические свойства элементов главной подгруппы II группы Химические свойства бериллия, магния, кальция, стронция и бария и их основные соединения Сплавы на основе бериллия, магния и кальция. Вяжущие материалы Жесткость воды и способы ее умягчения.

### Раздел 9 Элементы главной подгруппы I группы Периодической системы элементов

Щелочные металлы, их распространенность в природе, физические свойства и применение Химические свойства щелочных металлов Особенности



взаимодействия щелочных металлов с кислородом, серой, водой. Использование пероксидов и гидроксидов щелочных металлов, солей натрия и калия. Роль калия в живой природе и биологических процессах.

## Раздел 10. Элементы побочных подгрупп Периодической системы элементов

Общая характеристика переходных элементов побочных подгрупп I - VII групп. Особенности электронного строения, свойства и основные соединения элементов подгрупп меди, цинка, скандия, титана, ванадия, хрома и марганца. Сходство и различие физических и химических свойств у элементов побочных и главных подгрупп соответствующих групп.

Элементы побочной подгруппы VIII группы. Физические и химические свойства железа, роль железа и его сплавов в технике. Свойства кобальта и никеля. Свойства металлов платиновой группы (рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины).

### **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПОДГОТОВКЕ, ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ**

1. Прежде чем приступать к решению задачи по тому или иному разделу, следует внимательно ознакомиться с теоретическим материалом, а также с примерами решения типовых задач, используя рекомендованные учебники и учебные пособия, а также настоящие методические указания.

2. Задачи по определению количественных мер реагентов или продуктов реакции решаются путем составления пропорций. Для этого необходимо записать уравнение химической реакции с учетом соблюдения закона сохранения массы, проявляющегося в правильной расстановке коэффициентов перед химическими формулами реагентов и продуктов реакции. При этом следует иметь в виду, что многие задачи относятся к разряду задач на "избыток - недостаток", поэтому

вначале всегда нужно установить, какой из реагентов находится в избытке, а какой в недостатке, и только после этого составлять пропорцию, используя данные из условия задачи по реагенту, который расходуется в реакции полностью.

3. Во избежание ошибок при переводе встречающегося в условии задачи словесного обозначения химических соединений на язык химических формул следует пользоваться справочной и учебной литературой или приложениями к сборникам задач по химии.

4. При оформлении решения задачи записывается как ее номер и условие, так и подробный, с пояснениями ход решения задачи. Величины, имеющие размерность, при подстановке в расчетные формулы должны обязательно указываться как числом, так и размерностью, например, 5 г/моль. Если какие-то размерности при вычислениях сокращаются, это должно быть указано косыми черточками, перечеркивающими их.

5. В конце решения после слова "Ответ:" должен быть обязательно указан результат, выраженный числом и размерностью, если она имеется.

6. Выполненная работа представляется на кафедру физики не позднее, чем за 3 дня до проведения зачета или экзамена. Она должна быть оформлена по общим требованиям в отдельной школьной тетради в клетку.

7. После проверки контрольной работы студент должен быть готов защитить ее, т. е. объяснить преподавателю ход решения задач. Только после этого контрольная работа считается зачтенной, а студент допускается к сдаче зачета или экзамена. Если из-за большого числа ошибок или из-за неряшливого оформления работа не засчитывается, она должна быть доработана или переоформлена студеном в соответствии с указаниями преподавателя, рецензировавшего ее.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Ниже приводится 20 вариантов контрольной работы, охватывающей все основные разделы курса неорганической химии. Каждый студент должен решить

10 задач своего варианта, который указан в номере задачи вторым числом после точки. Так, запись "Задача 3.5" означает третью задачу пятого варианта: Номер варианта студент определяет по пересечению строк (предпоследняя цифра шифра зачетной книжки) и столбцов (последняя цифра шифра) таблицы вариантов контрольной работы:

Таблица вариантов

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
0	1	11	1	11	1	11	1	11	1	11
1	2	12	2	12	2	12	2	12	2	12
2	3	13	3	13	3	13	3	13	3	13
3	4	14	4	14	4	14	4	14	4	14
4	5	15	5	15	5	15	5	15	5	15
5	6	16	6	16	6	16	6	16	6	6
6	7	17	7	17	7	17	7	17	7	17
7	8	18	8	18	8	18	8	18	8	18
8	9	19	9	19	9	19	9	19	9	19
9	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

Так, студент, у которого номер шифра зачетной книжки заканчивается цифрами ...37, решает задачи 4 варианта (см. теневого путь поиска номера варианта в таблице).

## Введение

*Неорганическая химия* как научная дисциплина изучает строение, физические и химические свойства, способы получения и области применения простых и сложных неорганических веществ природного и искусственного происхождения в зависимости от расположения химических элементов, образующих вещества, в таблице Д. И. Менделеева. Особое внимание при этом уделяется соотношению *индивидуальных* и *общих* свойств элементов в пределах той или иной группы и закономерностям их изменения при переходе от одной группы элементов к другой.

К наиболее важным *физическим* и *химическим свойствам* вещества относятся агрегатное состояние, наличие цвета и запаха, плотность, температуры плавления и кипения, электроотрицательность и энергия ионизации атомов, размеры атомов и ионов. Наряду с понятиями физических и химических свойств в неорганической химии широко употребляются являются понятия *металлических* и *неметаллических свойств*. Суть понятия '*металлические свойства*' составляют:

- 1) способность элементов окисляться, т. е. выступать в химических реакциях в роли восстановителя;
- 2) высокие значения электро- и теплопроводности веществ;
- 3) пластичность;
- 4) наличие характерного металлического блеска.

Носителями металлических свойств могут быть твердые вещества, причем не только типичные металлы, но и элементы, которые склонны не к окислению, а к восстановлению. В основе понятия '*неметаллические свойства*' лежат:

- 1) способность атомов элементов захватывать электроны на вакантные орбитали, т. е. играть в химических реакциях роль окислителей;
- 2) низкие значения электро- и теплопроводности веществ;
- 3) хрупкость;
- 4) отсутствие металлического блеска в твердом состоянии.

Неметаллические свойства чаще всего проявляют элементы, способные при обычных условиях существовать в виде простых газообразных и жидких веществ.

## 1. Происхождение и распространенность химических элементов. Водород

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

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



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



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

В результате сгорания гелия температура повышается дальше, вследствие чего становятся возможными ядерные реакции с образованием элементов с массовыми числами до 60 (Fe, Co, Ni). Более тяжелые элементы образуются в результате захвата нейтронов ядрами и последующего  $\beta$ -распада. Звезда в результате этих процессов сжимается (поскольку плотность тяжелых элементов выше, чем легких) и становится все менее и менее стабильной, пока не взрывается. Такой процесс называется *вспышкой сверхновой*. В итоге в межзвездное пространство выбрасываются все возникшие элементы. Продукты взрыва могут

объединяться с "газом" материи, теряемой другими звездами в ходе термоядерных реакций, и образовывать новую звезду или планету. В рамках данной гипотезы можно считать, что Земля образовалась в результате вспышки сверхновой, так что элементы, встречающиеся на Земле, можно считать продуктами очень долгой эволюции звезд.

Земная кора простирается на глубины до 30 – 40 км. При этом 10 самых распространенных элементов обеспечивают до 99,5 % ее массы, 20 наиболее распространенных элементов – 99,9 % (табл. 1.1), а на остальные элементы приходится лишь 0,1 % массы земной коры. Именно поэтому так редки на Земле такие элементы, как Au, Pt, Se, Ag, I, Hg, W, Sn, Pb.

Таблица 1.1

Распространенность элементов в земной коре

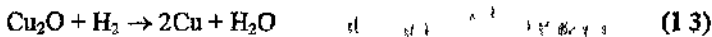
Элемент	Мас. доля, %	Элемент	Мас. доля, %
O	45,50	P	0,112
Si	27,20	Mn	0,106
Al	8,30	F	0,054
Fe	6,20	Ba	0,039
Ca	4,66	Sr	0,038
Mg	2,76	S	0,034
Na	2,27	C	0,018
K	1,84	Zr	0,016
Ti	0,63	V	0,014
H	0,15	Cl	0,013
	99,51 %		0,444 %

### Общие свойства водорода

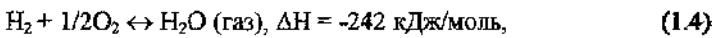
Порядковый номер водорода равен 1, электронная конфигурация  $1s^1$ , энергия ионизации 13,6 эВ, температура плавления  $-259^\circ\text{C}$ , температура кипения -

253 °С Водород занимает *особое место* среди химических элементов, будучи самым маленьким и имеющим самую простую электронную структуру Он не относится ни к одной из групп Периодической системы, но обычно его размещают в I и VII группах поскольку он может выступать в химических реакциях и как восстановитель, и как окислитель По сравнению с другими s-элементами (щелочными металлами) водород имеет примерно в 2 раза более высокую энергию ионизации (13.6 эВ по сравнению с 5.4 эВ у лития, 5.1 эВ у натрия, 4.3 эВ у калия) Отдавая электрон, атом водорода превращается в ион H<sup>+</sup> (протон) а захватывая электрон, - в ион H, имеющий замкнутую электронную оболочку гелия Ионы H отличаются от благородных газов меньшей электроотрицательностью (т.е. способностью оттягивать на себя общую электронную пару) По этой причине такие соединения, как KN, CaH<sub>2</sub>, в которых водород выступает в роли окислителя, образуются только благодаря тому, что калий и кальций являются сильными металлами

При комнатной температуре водород — бесцветный газ, не имеющий запаха и вкуса Энергия связи в молекуле H<sub>2</sub> достаточно велика (436 кДж/моль), поэтому молекулярный водород химически не очень активен При высоких температурах или под действием света молекулы H<sub>2</sub> распадаются на химически очень активные атомы водорода При очень высоких температурах молекулярный водород оказывает восстанавливающее действие на оксиды слабо положительных металлов



Для того чтобы началась реакция H<sub>2</sub> с кислородом, смесь должна быть нагрета затем протекает экзотермическая реакция

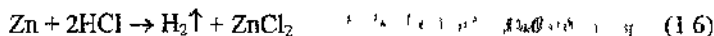


которая далее развивается взрывообразно по цепному механизму Смесь из 2 объемов водорода и 1 объема кислорода называется *гремучим газом*

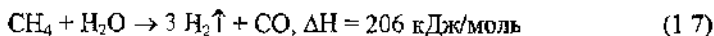
В лабораторных условиях водород может быть получен при реакции сильных металлов с водой



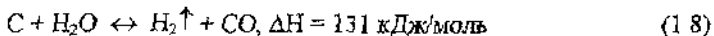
или с кислотами



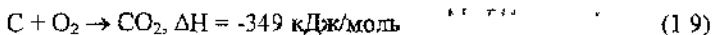
Для технического производства водорода в качестве исходных материалов используются углеводороды (природный газ, нефть) и вода. Так, метан из природного газа при температурах в 700 – 830 °С и давлениях до 40 бар в присутствии никелевого катализатора реагирует с водяным паром



Водяной пар может восстанавливаться до водорода углем (коксом)



Необходимая для протекания реакции теплота получается в экзотермической реакции сжигания угля



Водород находит очень широкое применение 1) в производстве аммиака, соляной кислоты, метилового спирта и т. д., 2) в водородных горелках (благодаря высоким температурам, которые достигаются при горении водорода), используемых в стекло- и кварцевом деле, в производстве жаростойкого кварцевого стекла в резке и сварке металлов, 3) в качестве ракетного топлива (теплотдача 120 МДж/кг) 4) как восстановитель при получении некоторых металлов из оксидов. 5) в производстве гидридов металлов. Последние при повышении температуры распадаются на металл и очень чистый водород. Металл при этом получается в мелкодисперсной форме, т. е. в форме очень “тонких” порошков, характеризующихся высокой реакционной способностью. Эти порошки свободны от пленки оксида на поверхности, поэтому они используются в порошковой металлургии.

### Задачи

1.1 Сколько литров водорода, измеренного при нормальных условиях, нужно затратить на получение 5 кг меди восстановлением  $\text{Cu}_2\text{O}$  водородом?



- 1 2 Сколько граммов натрия и воды потребуется для получения 50 литров водорода (считать условия измерения нормальными)?
- 1 3 Сколько литров водорода образуется при реакции 10 граммов Zn с 15 граммами HCl (условия измерения объема водорода считать нормальными)?
- 1 4 Сколько угля нужно сжечь, чтобы при восстановлении водяного пара углем образовалось 20 16 граммов водорода?
- 1 5 Какой объем водорода получится при взаимодействии 130 76 граммов Zn с серной кислотой?
- 1 6 Указать, какие из перечисленных веществ используются для получения водорода  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ , HCl,  $ZnCl_2$ ,  $CO_2$ , NaOH,  $CH_4$
- 1 7 В чем состоит сходство водорода со щелочными металлами? Чем они отличаются друг от друга?
- 1 8 В чем сходство и в чем различие между водородом и галогенами?
- 1 9 Определить степень окисления водорода в следующих соединениях NaOH, NaH,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $CaH_2$ ,  $NH_3$ ,  $KHCO_3$
- 1 10 В реакции  $C + H_2O = CO + H_2 \uparrow$  потрачено 120 кг угля. Сколько водорода образовалось?
- 1 11 Сколько угля и воды требуется для получения 44 8 литров водорода?
- 1 12 При взаимодействии 7 9 г щелочного металла с водой образовалось 11 2 литра водорода. Какой это металл?
- 1 13 При термическом разложении гидроксида кальция образовалось 80 16 г порошкообразного кальция. Сколько гидроксида кальция потребовалось на это, и какой объем водорода выделился?
- 1 14 Какую роль, окислителя или восстановителя, играет водород в реакциях  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$  и  $2K + H_2 = 2KH$ ? Записать электронно-ионные уравнения реакций окисления и восстановления
- 1 15. Пользуясь таблицей распространенности элементов в земной коре и атомными массами элементов, выстроить H, Ti, K, Na и Mg в ряд по возрастанию их относительной атомной концентрации

1.16 В реакции  $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Cu} + 2\text{HCl}$  образовалось 127.1 г меди. Сколько граммов хлорида меди и сколько литров водорода потрачено?

1.17 Определить массовую долю водорода в соединениях:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$

1.18. Сколько литров водорода необходимо приготовить для получения 54 г гидрида натрия? Сколько натрия будет затрачено на это?

1.19. Одинаковое ли количество водорода может быть получено в реакциях 80 г кальция с водой и 80 г цинка с соляной кислотой, если считать, что металлы будут полностью израсходованы?

1.20 Какие из перечисленных веществ могут быть использованы для получения водорода: Ca, Pb, Al, Cu, Zn, C?

## 2. благородные газы и галогены

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

Как следует из таблицы (2.1), с ростом атомного номера элементов наблюдается увеличение размеров атомов и плотности газов при нормальных условиях. Что же касается таких параметров, как энергия ионизации, температур плавления и кипения, они при этом уменьшаются. Важно заметить, что энергия ионизации у радона и ксенона меньше, а у криптона – близка к таковой для водорода. Более того, оказывается, что при сообщении некоторой энергии можно "распарить" электроны т. е. возбудить переходы электронов на уровни незаполненных орбиталей (например, с 5p- орбитали на 5d-орбиталь) Это означает, что становится возможным образование химических связей атомами благородных (иными словами, инертных) газов, причем вероятность такого процесса у тяжелых элементов выше, о чем свидетельствует уменьшение энергии распаривания с ростом атомного номера элементов (см табл 2.1). В 1962 г

удалось доказать наличие химических соединений у инертных газов, что стало научной сенсацией и дало толчок к открытию все новых и новых соединений. К настоящему времени известны и хорошо описаны такие соединения криптона и ксенона с фтором и хлором, как  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeOF}_2$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeO}_4$ . Все они являются бесцветными кристаллами, кроме  $\text{XeOF}_4$  (бесцветная жидкость) и  $\text{XeO}_4$  (бесцветный газ). Три- и тетраоксиды ксенона взрывоопасны, последний служит сильным окислителем.

Таблица 2.1

Групповые свойства благородных газов

Элемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Порядковый номер	2	10	18	36	54	86
Радиус атома, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	
Плотность ( $n_y$ ), г/л	0,18	1,90	1,78	3,71	5,85	9,73
Энергия ионизации, эВ	24,5	21,6	15,8	14,0	12,1	10,75
Температура плавления, °C	-272	-249	-189	-157	-112	-70
Температура кипения, °C	-269	-246	-186	-152	-108	-62
Энергия распаривания, эВ		16,6	11,5	9,9	8,83	

Благородные газы — бесцветны, не имеют запаха, не ядовиты и не горючи. В элементарном состоянии входят в состав воздуха. Все они, кроме гелия, получают фракционной дистилляцией жидкого воздуха. Гелий же является побочным продуктом некоторых природных газов, что открывает возможности для его получения в технических масштабах.



Применяются благородные газы чаще всего в лазерной осветительной технике, поскольку каждый из них характеризуется своим цветом свечения: гелий — желтым, неон — красным, аргон — красным и синим, криптон — желто-зеленым, ксенон — сине-зеленым. Благородные газы используются также в химической промышленности для создания инертной атмосферы некоторых реакций, когда требуется, например, исключить контакт реагентов и продуктов реакции с

кислородом воздуха. Аргон, криптоном и ксеноном наполняют колбы ламп накаливания, что приводит к повышению температуры нити без ее разрушения, а значит, и светоотдачи ламп. Наконец, гелий имеет самую низкую температуру кипения среди всех известных на Земле веществ (4.2 К), что обуславливает его применение в технике низких температур.

Галогены (или солеобразователи) имеют электронную конфигурацию  $s^2p^5$  и располагаются в VII группе ПСЭ непосредственно перед благородными газами. Они являются ярко выраженными неметаллами и относятся к самым электроотрицательным (электроотрицательность фтора - самая большая среди элементов ПСЭ) и к самым реакционноспособным элементам. Однако с ростом порядкового номера галогенов имеет место снижение электроотрицательности и уменьшение как неметаллических свойств галогенов, так и их реакционной способности (табл. 2.2).

Таблица 2.2.

Групповые свойства галогенов

Свойство	F	Cl	Br	I
Порядковый номер	9	17	35	53
Электроотрицательность	4.0	3.0	2.8	2.5
Неметаллические свойства	уменьшаются 			
Реакционная способность	уменьшается 			

В основном состоянии галогены обладают одним неспаренным электроном, из-за чего они склонны к образованию ковалентных связей. При этом Cl, Br и I могут образовывать до 7 ковалентных связей при возбуждении электронов в d-орбитали. В элементарном состоянии галогены состоят из двухатомных молекул  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , свойства которых приведены в табл. 2.3. Как следует из этой таблицы, агрегатное состояние молекулярных галогенов изменяется от газообразного у фтора и хлора до твердого у иода, у которого можно уже отметить проявление слабых металлических свойств.

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

Таблица 2.3

Физические свойства молекулярных галогенов

Галоген	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Цвет и агрегатное состояние	Светло-желтый газ	Зеленовато-желтый газ с <u>резким раздражающим запахом</u>	Красновато-бурая <u>жидкость с сильным неприятным запахом</u>	Серовато-черное <u>твердое вещество</u> со слабым металлическим блеском
Температура плавления, °С	-223	-101,6	-7,3	113,5
Температура кипения, °С	-187	-34,6	58,7	184

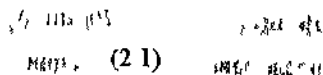
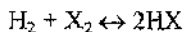
**Фтор** – самый реакционноспособный элемент, в природе нет химических окислителей, которые смогли бы вытеснить фтор из его соединений. Он очень сильный окислитель, в его токе воспламеняются и горят дерево, резина. Даже асбест энергично реагирует с фтором, раскаляясь добела. Применяется фтор в производстве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

**Хлор** – очень сильный окислитель. Используется для получения соляной кислоты и хлорсодержащих органических растворителей (дихлорэтана, четыреххлористого углерода), в производстве пластмасс и кожезаменителей, для отбеливания тканей и бумаги, стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод.

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

Иод используется в производстве фармацевтических препаратов, кровоостанавливающих средств, антисептиков

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



при этом реакции с фтором и хлором протекают взрывообразно Их растворы в воде являются кислотами Следует заметить, что плавиковая кислота – HF – вызывает тяжелые ожоги кожи ее пары, как и соли (фториды), ядовиты

Оксиды галогенов – распадающиеся вещества Так, ClO<sub>2</sub> при нагревании распадается взрывоопасно на хлор и кислород

Существует 4 вида кислородсодержащих кислот хлора

HClO – хлорноватистая, HClO<sub>2</sub> – хлористая, HClO<sub>3</sub> – хлорноватая и HClO<sub>4</sub> – хлорная Хлорноватистая кислота, а также соли хлорноватой кислоты – хлораты – являются сильными окислителями Обращаться с хлоратами нужно очень осторожно Так, хлорат калия KClO<sub>3</sub> служит окислителем в спичках и пиротехнических изделиях Деревянные детали, одежда, смоченные раствором хлората натрия NaClO<sub>3</sub>, после высыхания могут самовоспламениться при трении о них Опасно измельчать хлораты вместе с серой, фосфором, углем, органическими веществами с которыми хлораты могут реагировать взрывообразно В смеси с восстановителями они образуют легко взрывающиеся составы

Чистая хлорная кислота HClO<sub>4</sub> взрывоопасна но в водных растворах она стабильна Перхлорат калия KClO<sub>4</sub> в смеси с углем и связующими веществами используется для производства взрывчатых веществ, в частности, пороха для ракет

## ЗАДАЧИ

- 2.1 Записать электронные формулы атомов фтора, хлора, брома и йода
- 2.2 Какой из галогенов является самым сильным окислителем и почему? Какой самым слабым?
- 2.3 Сравнить валентные возможности фтора и хлора. Чем вызвано их различие?
- 2.4 Сколько литров газообразного хлороводорода можно получить, если смешать 10 литров хлора с 20 литрами водорода? Какой объем будет занимать смесь газов после завершения реакции?
- 2.5 Определять степени окисленности хлора в соединениях  $KCl$ ,  $KClO$ ,  $NaClO_2$ ,  $NaClO_3$ ,  $KClO_4$
- 2.6 Сколько граммов флюорита ( $CaF_2$ ) и серной кислоты требуется для получения 84 г фтороводорода  $HF$ ?
- 2.7 При действии йода на сероводород образовалось 64,12 г серы. Сколько йода потрачено на реакцию и сколько йодоводорода образовалось?
- 2.8 Объяснить, почему возможно получение брома окислением бромидов щелочных металлов хлором?
- 2.9 Сколько литров хлора нужно затратить на получение 160 г брома путем окисления бромида натрия хлором?
- 2.10 Определить степени окисления элементов в следующих соединениях  $HBrO_2$ ,  $Cl_2O$ ,  $HClO$ ,  $Cl_2O_7$ ,  $Ca(ClO)_2$
- 2.11 Сколько литров хлороводорода растворили в 0,75 л воды, если получился 25%-ный по массе раствор соляной кислоты?
- 2.12 Водородное соединение галогена содержит 0,788 % (по массе) водорода. Какой это галоген?
- 2.13 Сколько граммов хлора прореагировало с йодидом калия, если образовалось 50,8 г йода?
- 2.14 В реакции алюминия с хлором получено 266,68 г хлорида алюминия. Сколько литров хлора вступило в реакцию?

- 2 15 Найти массу 10 л газовой смеси, содержащей 0,5, 0,3 и 0,2 объемных доли гелия, аргона и ксенона, соответственно.
- 2 16 Какова степень окисления элементов в соединениях  $KrF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeF_6$ ,  $H_2XeO_4$ ,  $XeO_3$ ?
- 2 17 Указать, какие ионы металлов и неметаллов имеют электронные оболочки гелия, неона, аргона, криптона и ксенона.
- 2 18 Какие из перечисленных ионов имеют электронную оболочку благородных газов  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Rb^+$ ,  $S^{2-}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ?
- 2 19 В чем отличие и что общего у ионов щелочных металлов и предшествующих благородных газов?
- 2 20. Чем отличаются друг от друга ионы  $Na^+$  и  $O^{2-}$ ,  $K^+$  и  $Cl^-$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Se^{2-}$ ? Что у них общего?

### 3. Элементы главной подгруппы VI группы

#### Периодической системы элементов (халькогены)

К халькогенам относятся кислород, сера, селен, теллур, имеющие электронную конфигурацию  $s^2p^4$ . По своим групповым свойствам (табл. 3.1) они различаются сильнее, чем галогены. Так, если кислород и сера – типичные неметаллы, то селен и теллур в некоторых аллотропных модификациях проявляют полупроводниковые свойства, поэтому их относят к полуметаллам. По своим химическим свойствам они ведут себя, однако, как неметаллы.

Халькогены расположены в VI группе ПСЭ. Захватив по два электрона, они превращаются в ионы с электронной конфигурацией благородных газов. В невозбужденном состоянии они могут образовывать по две ковалентные связи. Однако в случае серы, селена и теллура в образовании ковалентных связей могут принимать участие электроны d-орбиталей, на которые они попадают при возбуждении p- и s-состояний. В этом случае наиболее важную роль играют соединения, в которых степени окисления халькогенов равны "+4" и "+6". В этом смысле кислород занимает в группе особое положение, т. к. его атомы не имеют



d-орбиталей в их валентной оболочке. Поэтому кислород демонстрирует в своих соединениях стандартную степень окисления халькогенов  $-2$ .

Таблица 3.1

## Групповые свойства халькогенов

Элемент	O	S	Se	Te
Порядковый номер	8	16	34	52
Энергия ионизации, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01
Электроотрицательность	3,5	2,5	2,4	2,1
Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137
Радиус иона $X^{2-}$ , нм	0,136	0,182	0,193	0,211
Температура плавления, $^{\circ}C$	-219	119 (монокл)	220 (серый)	452
Температура кипения $^{\circ}C$	-183	445	685	1390
Неметаллические свойства				

Кислород, как мы видели, – самый распространенный элемент на Земле. Простое вещество кислород состоит из двухатомных молекул  $O_2$ . Это бесцветный газ, слабо растворимый в воде. В природе он существует в виде трех изотопов  $O^{16}$ ,  $O^{17}$  и  $O^{18}$ . При  $-183^{\circ}C$  газообразный кислород превращается в бледно-голубую жидкость. В промышленном масштабе кислород получают фракционной перегонкой жидкого воздуха или, одновременно с водородом, электролизом воды. В лабораторных условиях кислород может быть получен при термическом разложении хлората калия:



Под действием электрических разрядов или при облучении УФ светом из кислорода возникает его аллотропная модификация озон  $O_3$ . Он встречается в верхних слоях атмосферы и, поглощая идущий из космоса УФ свет, создает защитную оболочку Земли. Озон является сильным окислителем (поэтому он

применяется для дезинфекции питьевой воды) Он обладает характерным запахом и очень ядовит! Чистый озон – взрывоопасен!

Сера встречается в природе в составе некоторых минералов или в месторождениях в виде простого вещества – элементарной серы. В последнем случае ее расплавляют и под давлением извлекают наверх. Однако в основном серу получают из газов, которые содержат сероводород. В этом случае сероводород окисляют в присутствии катализаторов:



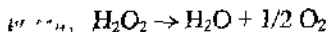
До 85-90 % серы расходуется для получения серной кислоты

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

Сера, селен и теллур обладают несколькими аллотропными модификациями, различающимися по своим физическим свойствам и состоящими из молекул, чаще всего включающих 8 атомов. Усиление металлических свойств с ростом порядкового номера элементов выражено у халькогенов очень сильно. Так, если сера и красная модификация селена электрического тока не проводят, то серая модификация селена уже характеризуется незначительной проводимостью, а проводимость теллура может достигать 10% от проводимости металлов

Все соединения селена и теллура ядовиты!

Халькогены образуют соединения с водородом, с кислородом и кислоты. К числу основных соединений кислорода с водородом относятся вода  $\text{H}_2\text{O}$  и пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вода является очень устойчивым соединением: при 2000 °C только около 2 % молекул  $\text{H}_2\text{O}$  термически разлагаются на водород и кислород. Пероксид водорода – бесцветная нестабильная жидкость, которая в присутствии следов металлов быстро распадается на воду и кислород в реакции диспропорционирования



(3.3) Высококонцентрированный пероксид водорода может разлагаться

взрывообразно  $H_2O_2$  – сильный окислитель, но по отношению к более сильным окислителям он действует как восстановитель

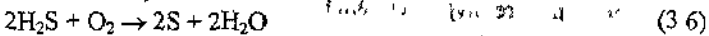
Другим представителем соединений халькогенов с водородом служит сероводород  $H_2S$  – бесцветный, очень ядовитый, дурно пахнущий газ. Он образуется в реакции сульфидов с кислотами:



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

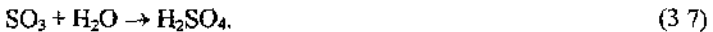


однако при недостатке кислорода при сгорании сероводорода образуются сера и вода:



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

Из кислородных соединений халькогенов рассмотрим только диоксид и триоксид серы. Диоксид серы  $SO_2$  образуется при сгорании серы или серосодержащих горючих веществ, а также при разогреве сульфидов.  $SO_2$  – бесцветный, дурно пахнущий ядовитый газ. В воздухе он окисляется до серной кислоты, что является причиной “кислотных дождей”. Триоксид серы  $SO_3$  очень реакционноспособное вещество, являющееся сильным окислителем, ангидридом серной кислоты:



Триоксид серы служит промежуточным продуктом при промышленном производстве серной кислоты.

Серная кислота  $H_2SO_4$  – тяжелая маслянистая жидкость, легко впитывающая воду, что обуславливает использование ее в качестве осушителя. При ее смешивании с водой выделяется большое количество теплоты.

Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обугливает многие твердые органические вещества  
Горячая кислота растворяет медь, серебро, ртуть



но на золото и платину она действия не оказывает Соли серной кислоты называются сульфатами

### ЗАДАЧИ

- 3.1 В чем сходство и в чем различие в структуре внешнего электронного слоя у кислорода и других халькогенов?
- 3.2 Определить массу кислорода в воздушном шарике объемом 5 л, который надут воздухом
- 3.3 Какой объем будет иметь вода после конденсации пара, полученного при сгорании смеси из 3 л водорода и 2 л кислорода?
- 3.4 Сколько литров кислорода потребуется для получения 22,4 л озона?
- 3.5 При сжигании 34,076 г сероводорода истрачено 22,4 л кислорода. Сколько граммов серы образовалось?
- 3.6 Привести электронную структуру атома серы и указать, какие степени окисления сера может иметь в своих соединениях
- 3.7 Каковы степени окисления серы в следующих соединениях  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?
- 3.8 Какова масса при нормальных условиях 10 л а)  $\text{SO}_2$ , б)  $\text{SO}_3$ , в)  $\text{H}_2\text{S}$ , г)  $\text{O}_2$ ?
- 3.9 Какой объем при нормальных условиях занимают 100 г а)  $\text{SO}_2$ , б)  $\text{SO}_3$ , в)  $\text{H}_2\text{S}$ , г)  $\text{O}_2$ ?
- 3.10 Как изменяются окислительные свойства халькогенов в ряду  $\text{O} - \text{S} - \text{Se} - \text{Te}$ ? Как это доказать?
- 3.11 Привести примеры реакций, в которых сера играет роль окислителя и восстановителя

- 3 12 При термическом разложении 190 г нитрата натрия получен некоторый объем кислорода. Сколько граммов бертолетовой соли ( $KClO_3$ ) потребуется для получения такого же объема кислорода?
- 3 13 Массовая доля халькогена в его водородном соединении составляет 94,12%. Какой это элемент?
- 3 14 Можно ли собрать сероводород над поверхностью воды?
- 3 15 Привести пример реакций, в которых сера играет роль окислителя.
- 3 16 Привести примеры реакций, в которых сера играет роль восстановителя.
- 3 17 Определить массовую долю серы в сериной и сернистой кислотах.
- 3 18 Какой объем при нормальных условиях будут занимать 34 г сероводорода? 240 г  $SO_3$ ?
- 3 19 Сколько граммов пирита было истрачено и сколько граммов сульфида серы получилось, если при термическом разложении пирита  $FeS_2$  образовалось 64 г серы?
- 3 20 При прокаливании сульфата железа  $Fe_2(SO_4)_3$  образовалось 6,72 л триоксида серы. Сколько исходного продукта было взято?

#### 4. Элементы главной подгруппы V группы

##### Периодической системы элементов

В главную подгруппу V группы входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут (табл. 4.1). Они имеют электронную конфигурацию  $s^2p^3$ .

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

Групповые свойства элементов  
главной подгруппы V группы

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

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

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

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

+5, когда "распариваются" s-электроны и образуется 5 неспаренных электронов

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

Азот – газ, состоящий из двухатомных молекул. Энергия связи атомов азота в молекуле чрезвычайно высока, она в 2 с лишним раза превосходит таковую у молекулы водорода. По этой причине молекулы азота химически очень стабильны, и часто азот используют для создания инертной атмосферы при химических реакциях. Получают азот фракционной дистилляцией сжиженного воздуха. Основное применение азот находит в производстве аммиака.

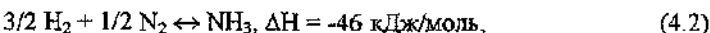
Фосфор встречается в нескольких твердых модификациях. *Белый фосфор* очень ядовит, очень реакционноспособен и нестабилен. При разогревании в условиях недостатка воздуха белый фосфор превращается в неядовитый и стабильный *красный фосфор*, который находит применение в спичечной промышленности для изготовления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

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

Более подробно рассмотрим наиболее важные соединения азота. К ним прежде всего относится аммиак  $\text{NH}_3$  – бесцветный, характерно пахнущий газ. Благодаря наличию свободной электронной пары  $\text{NH}_3$  легко присоединяет к себе протон (ион водорода  $\text{H}^+$ ), т. е. он ведет себя как основание:

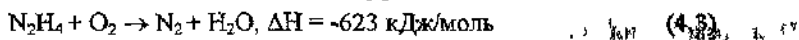


В промышленном масштабе аммиак получают при 400-500 °С и повышенном давлении (250-350 бар) синтезом из элементов:



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

Гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  – дымящаяся бесцветная жидкость, при нагревании взрывается с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$ . На основе экзотермической реакции



гидрацин используется как *ракетное топливо*

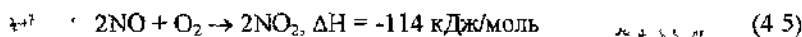
Азотоводородная кислота  $\text{HN}_3$  – жидкость, склонная к взрывообразному распаду Ее соли называются азидами Азиды серебра и свинца взрываются при ударе, поэтому их используют в производстве капсюлей и детонаторов

Цианистый водород  $\text{HCN}$  – газ, растворяющийся в воде и образующий раствор со свойствами слабой кислоты Может быть получен в реакции дианида (цианистого) калия с серной кислотой



Цианистый водород и цианиды очень ядовиты!

Из кислородных соединений азота оксидов, упомянем лишь некоторые  $\text{N}_2\text{O}$  – закись азота или веселящий газ (при его вдыхании появляется чувство веселья), в смеси с кислородом применяется для наркоза как обезболивающее средство, не подавляющее дыхание Диоксид азота  $\text{NO}_2$  – коричневый ядовитый газ, его вдыхание вызывает раздражение дыхательных путей и может привести к серьезному отравлению Может быть получен окислением монооксида азота

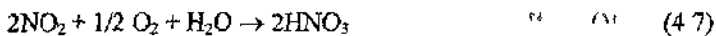


Диоксид азота – сильный окислитель, многие вещества горят в атмосфере  $\text{NO}_2$ , отнимая у него кислород

Из кислородсодержащих кислот азота назовем азотистую ( $\text{HNO}_2$ ) и азотную ( $\text{HNO}_3$ ) Первая нестабильна, она легко диспропорционирует



Азотная кислота – очень важный для промышленности продукт Она образуется при пропускании  $\text{NO}_2$  через воду в присутствии кислорода



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





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



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

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

Соли азотной кислоты носят название нитратов. Чилийская селитра  $\text{NaNO}_3$  и нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  служат важными удобрениями, а селитра  $\text{KNO}_3$  наряду с серой и древесным углем входит в состав старейшего ружейного черного пороха.

Кроме соединений азота, охарактеризуем коротко и соединения фосфора. Фосфор образует устойчивые соединения, в которых он демонстрирует степени окисления, равные  $-3, -2, 0, +1, +3, +5$ . Он взаимодействует со многими простыми веществами. С водородом фосфор образует газообразный фосфористый водород или *фосфин*  $\text{PH}_3$  – бесцветный газ с запахом чеснока, который очень ядовит. Сгорая, он дает фосфорный ангидрид и воду:



Фосфор бурно реагирует со всеми галогенами. Треххлористый фосфор  $\text{PCl}_3$  в реакции с водой образует фосфористую и соляную кислоты:



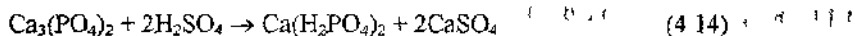
а продуктами реакции пятихлористого фосфора  $\text{PCl}_5$  с водой являются ортофосфорная и соляная кислоты



Из оксидов фосфора назовем трехокись фосфора  $\text{P}_4\text{O}_6$  и фосфорный ангидрид  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Первый из них (или тетрафосфоргексоксид) возникает при окислении фосфора при недостатке кислорода



представляет собой воскообразную ядовитую массу. Второй оксид возникает при горении фосфора в условиях свободного доступа кислорода. Бурно реагируя с водой, фосфорный ангидрид образует ортофосфорную кислоту, поэтому его часто используют в лабораторной практике для осушки газов. Соли ортофосфорной кислоты, фосфаты, служат очень ценными удобрениями. Одним из наиболее важных удобрений является суперфосфат – смесь однозамещенного фосфата кальция с нерастворимым в воде сульфатом кальция



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

## ЗАДАЧИ

- 4.1 Указать электронную структуру элементов группы азота, назвать их степени окисления в химических соединениях.
- 4.2 Какова степень окисления азота в следующих соединениях  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?
- 4.3 Чему равна масса 12 л азота при нормальных условиях?
- 4.4 Сколько литров водорода и водяного пара образовалось при взрыве 80 г гидрацина  $\text{N}_2\text{H}_4$ ?
- 4.5 Сколько литров кислорода было истрачено при взрыве 240 г гидрацина  $\text{N}_2\text{H}_4$  и какое количество теплоты при этом выделилось?

- 4.6. В реакции с водой было потрачено 417 г треххлористого фосфора. Каковы массы образовавшихся фосфористой и соляной кислот?
- 4.7. Сколько граммов фосфорного ангидрида образуется при сгорании 10 г фосфина  $\text{PH}_3$ ? Каков объем получаемого водяного пара?
- 4.8. При взаимодействии 4.8 г магния с азотом получается 9.0 г нитрида магния. Какова его химическая формула?
- 4.9. Сколько литров водорода и азота, взятых при нормальных условиях, потребуется, чтобы получить  $10 \text{ м}^3$  аммиака, если его выход равен 60 %?
- 4.10. На нейтрализацию раствора, содержащего 21.0 г азотной кислоты, потрачено 12.34 г гидроксида двухвалентного металла. Определить его химическую формулу.
- 4.11. При растворении 4 г сплава цинка и алюминия в азотной кислоте получилось 25.08 г смеси нитратов цинка и алюминия. Сколько цинка и алюминия содержалось в сплаве, если считать, что произошло полное растворение сплава?
- 4.12. К раствору, содержащему 49 г фосфорной кислоты, добавили 60 г гидроксида кальция. Какова масса образовавшегося фосфата кальция?
- 4.13. Фосфор с хлором образует 2 соединения. Одно из них содержит 22.54 % фосфора, а другое 14.87 %. Найти химические формулы этих соединений.
- 4.14. Сколько килограммов фосфора потребуется для получения 120 кг фосфорной кислоты при практическом выходе продукта, равном 85 %?
- 4.15. Какова массовая доля оксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  в соли  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ?
- 4.16. Одна из кислот, образуемых мышьяком, содержит 1.5 % водорода, 56.4 % мышьяка и 42.1 % кислорода. Какова формула кислоты?
- 4.17. При сжигании 25 г мышьяка израсходовано 5.6 л кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определить химическую формулу полученного оксида.
- 4.18. Привести примеры реакций, в которых азот выступает в качестве окислителя и восстановителя.
- 4.19. Определить массовые доли азота в калийной ( $\text{KNO}_3$ ) и аммиачной ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) селитрах.

4 20 Сколько граммов азота содержится в 500 г удобрения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?


### 5. Элементы главной подгруппы IV группы

#### Периодической системы элементов

В эту подгруппу входят такие элементы, как углерод, кремний, германий, олово и свинец (табл. 5.1). Как следует из таблицы, углерод и олово имеют аллотропные модификации, которые характеризуются различающимися физическими свойствами. В пределах группы наблюдается переход от неметаллических элементов к металлическим. Так, углерод и кремний – неметаллы, германий – полупроводник, олово и свинец – металлы. Первые два элемента выделяются своей особой ролью: углерод является составной частью органических соединений, а кремний – элементом, образующим горные породы.

Таблица 5.1

Групповые свойства элементов  
главной подгруппы IV группы ПСЭ

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Порядковый номер	6	14	32	50	82
Энергия ионизации, эВ	11,3	8,1	8,1	7,4	7,4
Электроотрицательность	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
T-тура плавления, °C	3800	1410	947	232	327
T-тура кипения, °C		3300	2850	2620	1745
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,52 /алм 2,26 /граф	2,33 (крист)	5,32	7,29 /бел 5,85/сер	11,34
Неметаллические свойства	Уменьшаются 				



Относительная плотность  
веществ по шкале Мооса

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

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

Графит кристаллизуется в слоистую структуру. В пределах слоев каждый атом С окружен тремя соседями в форме треугольника. С-атомы связаны друг с другом  $\sigma$ -связями, возникающими от перекрывания  $sp^2$ -гибридных орбиталей. Четвертый электрон находится на  $p$ -орбитали, ось которой перпендикулярна поверхности слоя. Эти  $p$ -орбитали образуют  $p$ - $p$ - $\pi$ -связи по всей протяженности слоя. Легко перемещающиеся по слоям  $\pi$ -электроны обуславливают металлический блеск графита, черную окраску и хорошую проводимость ( $\sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) в направлении, параллельном слоям. Для сравнения укажем, что проводимость меди составляет  $6 \cdot 10^5$ , а железа  $1.1 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Между слоями в графите действуют лишь слабые силы Ван-дер-Ваальса, что приводит к тому, что среднее расстояние между слоями равно 0 335 нм, тогда как внутри слоя расстояния между атомами углерода равны 0 142 нм Из-за слабости сил Ван-дер-Ваальса слои графита легко перемещаются друг относительно друга По этой причине графит применяют как смазочное средство, а его хорошая электропроводность обуславливает его использование в электротехнике

Из кокса при температурах 2800-3000 °С можно получить искусственный графит Из более или менее загрязненного микрокристаллического графита состоит кокс, сажа и древесный уголь Существует также так называемый активированный уголь, который представляет собой рыхлую тонкодисперсную кристаллическую форму графита с большой удельной поверхностью (до 1000 м/г<sup>2</sup>), которая обладает высокими адсорбционными возможностями и потому широко применяется в качестве поглотителя в промышленности и медицине Если растянуть графит при высокой температуре, то можно получить *волокнистый углерод*, который отличается высокой прочностью на растяжение и высокой эластичностью Из графита может быть получен также *стеклоуглерод* – легкая, хрупкая, очень твердая изотропная керамика, используемая в производстве приборов и в медицине

У углерода существует, однако, еще одна аллотропная модификация – *фуллерены* Они получаются при испарении графита в гелиевой атмосфере имеют форму полого шара и состоят из больших молекул состава C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>74</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>85</sub>, C<sub>88</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>94</sub> Молекулы в фуллеренах имеют плотнейшую кубическую упаковку, характеризуются металлическим блеском и красной окраской Внутри полости фуллеренов можно ввести другие атомы, что приводит к появлению удивительных свойств Так, если C<sub>60</sub> – изолятор то K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> – сверхпроводник а K<sub>6</sub>C<sub>60</sub> – опять изолятор Поскольку фуллерены были открыты сравнительно недавно, они находятся в стадии интенсивного изучения

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

Кремний в элементарном состоянии в природе не встречается, тогда как в составе  $\text{SiO}_2$  и силикатных соединений он входит в земную кору, где на его долю приходится примерно 28 % массы. Элементарный кремний получают восстановлением  $\text{SiO}_2$  или  $\text{SiCl}_4$ , когда в качестве восстановителей используются C или CaC. Поскольку электротехника и электроника нуждаются в сверхчистом кремнии, исходные материалы не должны содержать примесей других атомов.

Самым редким из рассматриваемых элементов является германий. Он извлекается из разных минералов и используется в полупроводниковой технике. Олово и свинец встречаются в природе в виде оксидов, сульфидов, карбонатов, сульфатов, в составе свинцовых руд. Получаются они восстановлением оксидов углем или монооксидом углерода. Как олово, так и свинец часто используются как легирующие добавки к различным металлическим сплавам. Из меди и олова получают бронзу. Типографский металл на 70-90 % состоит из свинца, сурьмы и небольших добавок олова. Свинец применяется как защитное средство от ионизирующих излучений, но основное его количество идет на производство свинцовых аккумуляторов.

### Химические соединения углерода

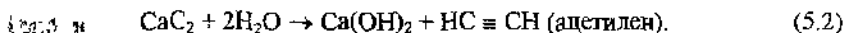
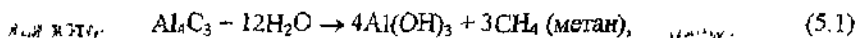
Остановимся на рассмотрении основных классов неорганических соединений углерода. К ним относятся карбиды, соединения с галогенами и серой, кислородсодержащие соединения, угольная кислота и карбонаты.



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

К ковалентным карбидам относятся только SiC и B<sub>4</sub>C. Карбид кремния SiC представляет собой очень твердое, термически и химически очень стабильное вещество. Он, как и сам кремний, относится к классу полупроводников. Широко используется как абразивный материал, в производстве жаростойких кирпичей и нагревательных элементов, а также жаростойких частей и деталей в машино- и аппаратостроении. Кристаллизуется в алмазной решетке: атомы кремния при этом оказываются тетраэдрически окруженными атомами углерода, связанными с атомами Si ковалентными связями. Лишенный примесей карбид кремния по ряду ювелирных характеристик превосходит алмаз: он ярче сверкает и труднее поддается раскалыванию, гранится как алмаз, в ограненном виде выглядит как бриллиант. В ювелирном деле называется *муассонитом* по имени нобелевского лауреата Муассона, синтезировавшего его впервые.

Солеобразные карбиды образуются сильными металлами. Различают "метаниды" (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Be<sub>2</sub>C, Mg<sub>2</sub>C) и "ацетилены" (CaC<sub>2</sub>) в зависимости от того, какой продукт, метан или ацетилен, образуется в реакции карбида с водой:



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

Число соединений углерода с галогенами и серой достаточно велико. К числу простейших галогенидов относятся CF<sub>4</sub> и CCl<sub>4</sub>. CF<sub>4</sub> - бесцветный газ, а CCl<sub>4</sub> (*тетрахлорэтан* или *четырёххлористый углерод*) представляет собой бесцветную, негорючую, ядовитую жидкость с характерным сладковатым запахом, легко разлагающуюся под действием света. Она используется как растворитель и средство тушения огня. *Дихлордифторметан* CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> используется как

выталкивающий газ в аэрозольных распылителях и как охлаждающая жидкость холодильников (фреон)

Соединением монооксида углерода с хлором в присутствии активированного угля как катализатора получают *фосген*  $\text{COCl}_2$  – бесцветный, удушающий сладко пахнущий газ, который вследствие высочайшей реакционной способности применяется как промежуточный продукт для синтеза многих органических соединений и потому производится в огромных объемах

При нагревании смеси серы и угля образуется *дисульфид углерода*  $\text{CS}_2$  – бледно-желтая жидкость с характерным очень неприятным запахом, из которой получают в технических масштабах тетрахлорэтан.

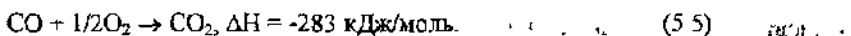


Кислородсодержащие соединения углерода – это моно- и диоксид углерода. Монооксид углерода  $\text{CO}$  (*угарный газ*) – очень ядовитый газ, не имеющий запаха и цвета. Опасность  $\text{CO}$  для человека и животных обусловлена тем, что гемоглобин (красный краситель кровяных телец) присоединяет к себе  $\text{CO}$  легче, чем кислород, что вызывает недостаточное снабжение клеток крови кислородом. Непродолжительное пребывание в помещении с концентрацией  $\text{CO}$  на уровне  $0.5 \text{ л/м}^3$  может иметь следствием летальный исход. Благодаря наличию монооксида углерода ядовитыми являются выхлопные газы автомобилей.

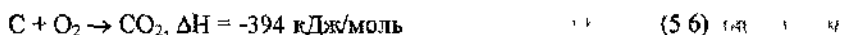
$\text{CO}$  обладает восстановительными свойствами, что используется для технического получения металлов. Его получают, пропуская водяной пар над раскаленным коксом (при  $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ ). При этом образуется смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , которая носит название *водяного газа*.



Водяной газ является очень ценным продуктом, применяемым для отопления как в чистом виде, так и в смеси с природным светильным газом (смесью  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и небольших количеств  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ). На воздухе  $\text{CO}$  сгорает с образованием диоксида углерода (углекислого газа)

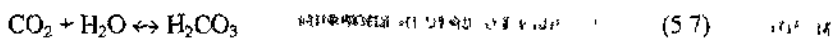


Углекислый газ может образовываться и при полном сгорании углерода



$CO_2$  представляет собой газ, не имеющий ни цвета, ни запаха, он не горит и не поддерживает горения (поэтому он применяется как средство тушения огня). Он в 1,5 раза плотнее воздуха, поэтому он накапливается в замкнутых помещениях (в пещерах, винных подвалах и погребах). Он образуется при дыхании людей и животных, при брожении алкогольных напитков при сжигании горючих веществ, содержащих углерод. Применяется как "сухой лед" и средство для газирования напитков. Увеличение содержания  $CO_2$  в воздухе грозит "парниковым эффектом" (молекулы углекислого газа поглощают ИК излучение как испускаемое Землей, так и приходящее из космоса), что ведет к повышению средней температуры на поверхности Земли.

**Угольная кислота и карбонаты.**  $CO_2$  является ангидридом угольной кислоты  $H_2CO_3$



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

**Химические соединения кремния.** К ним относятся прежде всего галогениды, гидриды и кислородсодержащие соединения кремния. Галогениды (тетрагалогениды)  $SiF_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$  и  $SiI_4$  получаются при взаимодействии кремния с элементарными галогенами. Все они очень летучи, а  $SiF_4$  к тому же еще и ядовит. При взаимодействии с водой все галогениды переходят в  $SiO_2$ .



Гидриды (силаны). Известно 6 силанов с общей формулой  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Все они характеризуются очень высокой реакционной способностью. На воздухе они самовоспламеняются, с галогенами реагируют взрывообразно. При их сгорании выделяется большое количество теплоты.

Кислородсодержащие соединения кремния. К ним относится прежде всего диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  – твердое тело с высокой температурой плавления (1713 °С). Кристаллический диоксид кремния может существовать в различных полиморфных модификациях, из которых при комнатной температуре стабилен только  $\alpha$ -кварц. Плавленый кварц при быстром охлаждении называется кварцевым стеклом.

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

Кварц и кварцевое стекло находят широкое применение в технике. Из них изготавливаются окна фотоприемников, баллоны газоразрядных ламп. Будучи пьезоэлектрическим материалом, кварц используется в производстве “кварцевых” часов.

Угольные кислоты и силикаты. Угольные кислоты неустойчивы, их трудно выделить, тогда как их соли, силикаты, являются основной составной частью земной коры. Во всех силикатах координационное число кремния (число ближайших к нему атомов кислорода) равно 4, он образует с атомами кислорода

тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , которые служат структурными единицами силикатов В зависимости от взаимного расположения этих структурных единиц различают несколько типов силикатов Это, во-первых, *островные силикаты* (циркон, гранат, оливин), отличающиеся высокой твердостью и высокими показателями преломления Во-вторых, это *групповые силикаты* (тортвейтит) В-третьих, это *кольцевые силикаты* (аквамарин и изумруд – разновидности берилла) В-четвертых, к ним относятся *цепочечные силикаты*, которые могут быть волокно- или иглообразными В-пятых, это *слоистые силикаты* (глиняные минералы, слюда, галек) Наконец, в-шестых, это *каркасные силикаты* (алюмосиликаты, полевые шпаты, цеолит).

Обжигом глины (каолина) можно получить глиняную керамику фарфор, фаянс и майолику. Из смеси  $\text{SiO}_2$  с основными оксидами ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ) получают стекла – расплавы, застывшие раньше, чем могла осуществиться их кристаллизация, т.е. возникновение кристаллической решетки твердого тела с упорядоченным расположением атомов Введением небольших количеств оксидов железа, кобальта можно получить зеленую, коричневую или синюю окраску стекла Из стекла можно получать волокна, по которым свет распространяется, не покидая их, а также стеклокерамику с высокой температуростойкостью и термостойкостью

## ЗАДАЧИ

5.1. Массовые доли  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле составляют 73, 10 и 17 %, соответственно. Каковы должны быть массовые доли песка (содержащего 98 %  $\text{SiO}_2$ ), мела (содержащего 96 %  $\text{CaCO}_3$ ) и соды (содержащей 95 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) для получения стекла такого состава? (Примечание оксиды кальция и натрия, являющиеся компонентами стекла, образуются при термическом разложении солей, в нашем случае – карбонатов кальция и натрия).

5.2. Сколько килограммов поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , разлагающегося при нагревании на оксид калия и углекислый газ), оксида свинца  $\text{PbO}$  и диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ )

требуется для получения 100 кг хрустала, если в его состав входят 60 %  $\text{SiO}_2$ , 30 %  $\text{PbO}$  и 10 %  $\text{K}_2\text{O}$ ?

5 3 Сколько килограммов диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и кокса, содержащего 95 % углерода  $\text{C}$ , требуется для получения 50 кг карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) по реакции  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}\uparrow$ ?

5 4 Определить массовые доли (массовую концентрацию) оксидов, входящих в обычное стекло состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  (примечание такая запись состава означает, что на одну молекулу оксида натрия приходится одна молекула оксида кальция и 6 молекул диоксида кремния)

5 5 Массовые доли компонентов в стекле следующие 54 %  $\text{SiO}_2$ , 14 3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 16 8 %  $\text{CaO}$ , 4 %  $\text{MgO}$ , 2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  Выразить состав стекла соотношением количеств молекул оксидов (как в предыдущей задаче)

5 6 Вывести формулу изумруда в виде соотношения числа молекул оксидов, если известно, что массовые доли бериллия, алюминия, кремния и кислорода в нем составляют соответственно 5 06, 10 05, 31 48 и 53 4 %

5 7 Элемент IV группы ПСЭ образует с водородом газообразное соединение, в котором массовая доля водорода составляет 12 5 % Какой это элемент?

5 8 Массовые доли компонентов белой глины (каолинита) таковы 13 92 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 39 48 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46 6 %  $\text{SiO}_2$  Вывести формулу каолинита

5 9 Сколько кубометров углекислого газа при нормальных условиях можно получить из 1250 кг известняка, в котором массовая доля карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) составляет 80 %?

5 10 При действии на образец мрамора массой 10 5 г соляной кислоты выделяется 2 24 л углекислого газа при нормальных условиях Какова массовая доля, %, карбоната кальция во взятом образце?

5 11 При действии на 14 8 г гидроксида кальция углекислого газа образуется гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  Сколько литров  $\text{CO}_2$ , взятых при нормальных условиях, потребуется для полного превращения гидроксида в гидрокарбонат?

- 5.12. Сколько литров метана образовалось при действии на карбид алюминия ( $Al_4C_3$ ) 216 г воды, если считать, что вода полностью израсходована?
- 5.13. При нагревании 40 г гидрокарбоната натрия выделилось 4.48 л углекислого газа, измеренного при нормальных условиях. Какова массовая доля, %, гидрокарбоната разложилась?
- 5.14. При сжигании 10 кг кокса образовалось 18 кубометров углекислого газа, взятого при нормальных условиях. Какова массовая доля, %, чистого углерода в коксе?
- 5.15. Кристаллическая сода  $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$  содержит 62.94 % воды. Вывести формулу кристаллической соды (т. е. определить  $n$ ).
- 5.16. При разложении 48.4 г смеси гидрокарбонатов натрия и калия ( $NaHCO_3$  и  $KHCO_3$ ) образовалось 5.6 л углекислого газа, измеренного при нормальных условиях. Каковы массы компонентов исходной смеси?
- 5.17. Через раствор, содержащий 14.8 г гидроксида кальция, пропустили 6 л углекислого газа при нормальных условиях. Какие соли образовались и чему равны их массы?
- 5.18. При пропускании 6 кубометров воздуха при нормальных условиях через раствор гидроксида кальция образовалось 9 г осадка. Какова объемная доля углекислого газа в воздухе?
- 5.19. Через раствор, содержащий 8 г гидроксида кальция, пропустили 2.24 л углекислого газа. Какова масса образовавшегося осадка?
- 5.20. Сколько граммов фосгена ( $COCl_2$ ) получится при взаимодействии 140 г монооксида углерода со 120 л хлора, объем которого измерен при нормальных условиях?

## 6. Общие свойства металлов и сплавов

Изучая групповые свойства элементов главных подгрупп IV и V групп ПСЭ, мы отмечали, что с ростом атомного номера неметаллический характер элементов убывает, а металлический характер – возрастает. Между тем есть

большое число элементов (примерно 4/5 от общего их числа), которые бесспорно относятся к металлам (светлые клетки табл 6 1) Разумеется, это разграничение носит до некоторой степени условный характер Некоторые элементы меньше проявляют металлические свойства и потому называются полуметаллами, к их числу относятся В, Si, Ge, As, Sb, Se, Te (серые клетки табл 6 1) Существуют элементы, только некоторые аллотропные модификации которых могут быть отнесены к группе полуметаллов Так, серая сурьма кристаллизуется в алмазной решетке и является полуметаллом, однако при температурах выше  $+13^{\circ}\text{C}$  она превращается в белую, относящуюся к неметаллам Далее, белый и красный фосфор принадлежат к неметаллическим модификациям, тогда как черный фосфор обладает свойствами полуметалла Можно сформулировать общее правило *Металлический характер элементов растет в главных подгруппах сверху вниз, а в периодах – справа налево Все элементы побочных групп, а также лантаниды и актиниды являются металлами В главных подгруппах ПСЭ металлы располагаются слева от элементов В, Si, Ge, Sb, At (см табл 6 1), справа от элементов В, Р, Se, Те, Po находятся неметаллы (см табл 6 1, темные клетки), а элементы Р и Se занимают промежуточное положение между неметаллами и полуметаллами (см табл 6 1, раздвоенные клетки)*

Таблица 6 1. Классификация элементов главных подгрупп

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
R	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

Для металлов характерны электронные конфигурации атомов с небольшим количеством электронов на внешних слоях Энергии ионизации металлов сравнительно низки ( $<10$  эВ), поэтому из них легко образуются



положительно заряженные ионы. Если неметаллы сильно различаются по своим свойствам, то металлы имеют много общего. За исключением ртути, все металлы при комнатной температуре являются твердыми веществами, однако и в жидком состоянии они сохраняют металлические свойства, утрачивая их только при испарении.

К типичным свойствам металлов относятся

- 1) металлический блеск и непрозрачность,
- 2) пластичность, т. е. способность деформироваться при обычных и повышенных температурах без механического разрушения,
- 3) высокая электрическая проводимость ( $> 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ) и хорошая теплопроводность (ответственность за них несет "электронный газ (см. далее)", которые уменьшаются с ростом температуры, тогда как у полуметаллов — растут).

У металлов главных и побочных подгрупп наблюдаются характерные различия. Так, у атомов металлов главных подгрупп в образовании химических связей участвуют только s- и p-электроны, а d-электроны либо отсутствуют вовсе либо имеются только в заполненных внутренних оболочках. По этой причине металлы главных подгрупп встречаются преимущественно в одной-единственной степени окисления, и их ионы имеют электронную конфигурацию благородных газов. Практически все такие металлы относятся к разряду *неблагородных металлов*.

У атомов металлов побочных подгрупп электронами заполняются внутренние d-орбитали предыдущего слоя (такие металлы называются *переходными*). Поэтому, кроме s-электронов внешних оболочек, валентными электронами могут быть также d-электроны. Большинство переходных металлов имеют незаполненные d-оболочки. Ионы таких металлов окрапивают вещества, в которые они вводятся. Типичные *благородные металлы* находятся среди металлов побочных подгрупп.

Независимо от того, к главным или побочным подгруппам принадлежат металлы, все они характеризуются легкостью в отдаче электронов, т. е.

способностью образовывать положительно заряженные ионы. Поэтому в свободном состоянии металлы являются восстановителями. В отличие от этого, как мы видели, неметаллы могут быть как окислителями, так и восстановителями, поскольку они могут не только принимать, но и отдавать электроны. Это определяется тем, с какими другими атомами они образуют химические соединения.

Металлы в твердом состоянии являются кристаллами. По представлению Друде и Лоренца, в узлах кристаллической решетки располагаются положительно заряженные катионы металлов, а электроны свободно движутся по всему объему кристалла, образуя так называемый *электронный газ*. Целостность кристалла металла обеспечивается силами электростатического притяжения между катионами металлов и электронным газом. Эти силы не являются направленными, поэтому приводят к *плотнейшей упаковке атомов* в кристаллах металлов. При такой упаковке в зависимости от размеров атомов возможна реализация 3-х типов кристаллических структур: гексагональной упаковки атомов (в ней кристаллизуются Be, Zn, Cd, редкие металлы), кубической упаковки атомов с гранецентрированной элементарной ячейкой (Fe, Al, Pb, Ni, Cu, благородные металлы), кубической упаковки атомов с объемно-центрированной элементарной ячейкой (Cr, V, W, Mo, ...). Наименее плотной упаковкой атомов характеризуется объемно-центрированная кубическая решетка.

При охлаждении расплава металла процесс кристаллизации начинается сразу во многих точках. Увеличиваясь в размерах, отдельные кристаллы мешают друг другу расти, поэтому внешняя форма каждого из них отличается, как правило, от формы правильных кристаллов. Такие отдельные кристаллы называются *кристаллитами* или *зернами*, а получаемая структура называется *поликристаллической*. Для некоторых научных или технических применений специально выращивают *монокристаллы*, т. е. блоки металла, представляющие собой один кристалл. Как правило, получение монокристаллов — очень долгое и дорогостоящее дело.

Свойства металлических кристаллов сильно зависят от наличия в них *дефектов*, к числу важнейших из них относятся вакансии (отсутствие катиона в узле) и примеси

Кроме собственно металлов, огромную роль в быту, в науке и технике играют *сплавы металлов* друг с другом либо с неметаллами. В расплавленном состоянии большинство металлов хорошо растворяются друг в друге с образованием *однородного жидкого сплава*. При охлаждении сплава, однако, различные металлы ведут себя по-разному. При этом можно выделить несколько типичных вариантов поведения расплавов при их застывании.

1 При охлаждении сплава растворимость металлов друг в друге сохраняется, поэтому в результате охлаждения образуются однородные кристаллы сложного состава, именуемые *твердыми растворами*.

2 Сплавляемые металлы могут образовывать *химические соединения определенного состава*.

3 Металлы хорошо растворяются друг в друге в жидком состоянии, но в твердом состоянии их растворимость низка и они образуют так называемую *эвтектику*. Дело в том, что, по закону Рауля, присутствие другого металла понижает температуру начала кристаллизации основного металла из сплава. Потому в рассматриваемом случае при правильном подборе исходных концентраций компонентов сплава можно обеспечить их одновременную кристаллизацию при температуре, которая ниже температур кристаллизации каждого из компонентов. Так, сплав состава 13%Sb\*87%Pb кристаллизуется при температуре 246 °С, тогда как чистая сурьма кристаллизуется при 631 °С, а чистый свинец — при 327 °С. Такой состав сплава называется *эвтектическим*, а сплав — *эвтектическим* или *эвтектикой* (эвтектикос по-гречески означает хорошо плавящийся). При неправильном выборе состава сплав будет представлять собой механическую смесь (см. далее) эвтектики с сурьмой или со свинцом в зависимости от соотношения исходных концентраций компонентов.

4 В твердом состоянии металлы не растворяются друг в друге, при охлаждении образуется механическая смесь кристаллов сплавляемых металлов

Как показывают исследования, хорошие твердые растворы получаются, если компоненты имеют близкую структуру электронных конфигураций. Так, серебро и золото, имеющие одинаковую электронную конфигурацию, растворяются друг в друге в любых соотношениях. Кроме электронной конфигурации, другим важным условием образования однородных твердых растворов является близость атомных радиусов. В качестве примера влияния этих двух факторов на растворимость металлов приведем данные по растворимости ряда металлов в никеле, имеющем электронную конфигурацию  $d^8s^2$  и радиус атома, равный 0,124 нм (табл. 6.2)

Таблица 6.2

## Растворимость металлов в никеле

Металл	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	Ca
Электронная конфигурация	$d^7s^2$	$d^6s^2$	$d^5s^2$	$d^5s^1$	$d^3s^2$	$d^2s^2$	$d^1s^2$	$s^2$
Радиус атома, нм	0,125	0,126	0,130	0,127	0,134	0,146	0,164	0,197
Растворимость, %	100	100	100	50	43	15	5	0

Как следует из таблицы, Ni, Co, Fe и Mn, имеющие как близкие электронные конфигурации (химические свойства), так и размеры, создают друг с другом твердые растворы в любых соотношениях. В отличие от этого металлы Cr, V и Ti отличаются от Ni и по химическим свойствам, и по размерам, поэтому демонстрируют меньшую растворимость в никеле. Кальций, резко отличающийся от никеля по размерам, практически не растворим в никеле.

Следует отметить, что металлы можно получать не только в традиционном кристаллическом, но и в стеклообразном состоянии. И если для кристаллических металлов характерно упорядоченное расположение атомов в решетке друг относительно друга, то металлы в стеклообразном состоянии

характеризуются неупорядоченностью своей структуры (таким же свойством обладают обычные прозрачные стекла по сравнению с кристаллами, что и обусловило столь необычное название "металлические стекла") Получать металлические стекла удается сверхбыстрым (со скоростью в десятки тысяч градусов в секунду) охлаждением металлических расплавов Металлические стекла зачастую превосходят металлы в кристаллическом состоянии по многим функциональным свойствам Их производят в виде фольги или проволоки

### ЗАДАЧИ

- 6 1 Привести примеры благородных и неблагородных металлов (по 3 названия)
- 6 2 Какие металлы (5 названий) характеризуются высокой твердостью?
- 6 3 Привести примеры 5 самых мягких металлов
- 6 4 Какие металлы (5 названий) характеризуются наиболее высокими температурами плавления?
- 6 5 Назвать металлы из разных групп ПСЭ, реагирующие с водой
- 6 6 Привести список 5 металлов, характеризующихся наиболее высокой электропроводностью
- 6 7 Что такое сплав? Какие типы сплавов бывают?
- 6 8 Почему цинк и стронций размещены в одной и той же группе ПСЭ?
- 6 9 Что такое монокристалл? Что такое кристаллит?
- 6 10 Какие металлы находят применение в самолетостроении?
- 6 11 Назвать жаростойкие и жаропрочные металлы
- 6 12 Почему металлы в отличие от изоляторов хорошо проводят тепло и электричество?
- 6 13 Провести сравнительный анализ калия и меди
- 6 14 Что такое "переходные металлы"? Привести примеры таких металлов
- 6 15 Как доказать возрастание металлических свойств в ряду щелочных металлов?
- 6 16 Назвать радиоактивные металлы, находящие наиболее широкое применение на практике

6 17 Какие свойства алюминия обеспечивают ему широкое применение в технике?

6 18 Почему платина, золото и серебро находят применение не только в ювелирной промышленности, но и во многих других сферах человеческой деятельности?

6 19 Что понимается под "металлическими свойствами"?

6 20 Как используется на практике такое свойство металлов, как пластичность?

## 7. Элементы главной подгруппы III группы

### Периодической системы элементов

III группа является самой большой группой Периодической системы, так как она включает в себя, кроме 5 элементов главной подгруппы и 4 элементов побочной подгруппы, также лантаноиды (элементы с порядковыми номерами от 58 до 71) и актиноиды (элементы с номерами от 90 до 103). К элементам главной подгруппы относятся бор, алюминий, галлий, индий и таллий (табл. 7.1). Ни один из них не встречается в природе в элементарном состоянии.

Таблица 7.1

Групповые свойства элементов главной подгруппы III группы ПСЭ

Элемент	B	Al	Ga	In	Tl
Порядковый номер	5	13	31	49	81
Энергия ионизации, эВ	8,30	5,99	6,0	5,79	6,11
Радиус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Температура плавления, °С	2075	660	29,8	156,4	304
Температура кипения, °С	3700	2500	2205	2000	1475
Металлические свойства	Увеличиваются →				

Свойства

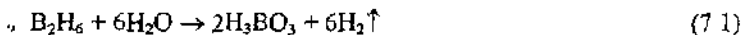
Как следует из таблицы, с ростом атомного номера металлические свойства усиливаются. Так,  $B_2O_3$  в ряду оксидов элементов подгруппы

демонстрирует кислотный характер,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  - амфотерный, а  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  - основной. Наиболее важными в практическом отношении являются бор и алюминий.

Электронная конфигурация элементов подгруппы  $s^2p^1$ , поэтому основной степенью окисления элементов является +3, однако у таллия она равна может быть равна и +1.

**Бор.** В природе встречается (орто)борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . В элементарном состоянии бор является полупроводником. Бор имеет три кристаллических модификации, состоящие из икосаэдров, включающих 12 атомов бора. Восстановлением оксида бора магнием элементарный бор может быть получен в виде аморфного порошка. По твердости бор уступает только алмазу. Третий потенциал ионизации достаточно велик (37,9 эВ), поэтому бор не образует катионов и ионных соединений. Для бора характерно образование ковалентных соединений. Казалось бы, с учетом электронной конфигурации  $2s^22p^1$  бор мог бы быть одновалентным, однако он образует 3 ковалентных связи, направленные тригонально (за счет  $sp^2$ -гибридизации).

Говоря о химических свойствах бора, остановимся лишь на некоторых его соединениях. Соединения бора с водородом, гидриды бора, называют также боранами. К ним относятся газ  $\text{B}_2\text{H}_6$ , жидкости  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ , а также твердое тело  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  - самое стабильное соединение среди боранов. Химия соединений бора с водородом - бурно развивающаяся область неорганической химии. Получение все новых боранов - интересная научная задача, перспективная также и с практической точки зрения. Дело в том, что при сжигании боранов теплоты выделяется гораздо больше, чем в случае традиционных углеводородов. Так, сжигание 1 г диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  дает 73,2 кДж теплоты, а 1 г этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  - только 31,4 кДж. В реакции с водой диборан дает (орто)борную кислоту и водород

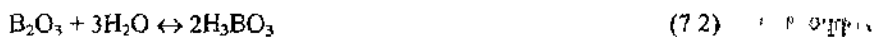


С азотом бор может образовывать две структурных модификации нитрида бора  $\text{BN}$  - кристаллическую и аморфную. Кристаллическая форма нитрида бора

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

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

Оксид бора (борный ангидрид)  $B_2O_3$  – бесцветная хрупкая стекловидная масса, плавящаяся при 300 °С. В результате реакции с водой образуется (орто)борная кислота  $H_3BO_3$  – белое кристаллическое вещество, растворяющееся в горячей воде. При нагревании (орто)борная кислота теряет воду, снова превращаясь в борный ангидрид.



Борная кислота применяется в производстве эмалей, глазурей, оптического стекла, в бумажном и кожевенном производстве. Кроме (орто)борной, существует также метаборная ( $HBO_2$ ) и четырехборная ( $H_2B_4O_7$ ) кислоты.

Из солей борных кислот наиболее известной является бура – тетраборат натрия  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и плавится. В расплавленном состоянии она способна растворять оксиды металлов, в результате чего образуются двойные соли. В случае переходных металлов соли бывают окрашенными, что используется в производстве цветных легкоплавких глазурей, цветного фарфора, фаянса, эмалей для чугунной посуды.

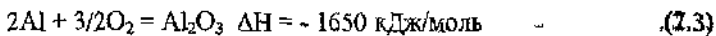


**Алюминий.** Представляет собой самый распространенный металл, его содержание в земной коре достигает 8 мас %. Для промышленных нужд алюминий получают электролизом раствора *глинозема*  $Al_2O_3$ , который входит в состав бокситов  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Основная масса алюминия в земной коре приходится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

Алюминий – серебристо-белый металл, плавящийся при  $660^\circ C$ , обладающий высокой тепло- и электропроводностью. Алюминий отличается исключительно высокой пластичностью, вследствие чего из него в больших объемах получают проволоку и фольгу. Алюминий является основой легких сплавов (*дуралюминий*, *силумин* и т. п.) которые находят широкое применение в ракетной технике, в авиа-, автомобиле-, судо- и приборостроении.

и Электронная структура внешнего слоя алюминия  $3s^2 3p^1$ . Это означает, что в невозбужденном состоянии алюминий обладает валентностью, равной I. Эта валентность не является, однако, характерной для него во всех своих соединениях. Алюминий демонстрирует валентность, равную III, что соответствует возбужденному состоянию алюминия являющемуся результатом "распаривания" пары  $3s$ -электронов с переносом одного из них на  $3p$ -орбиталь.

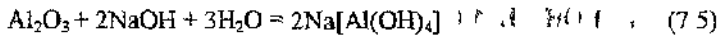
На воздухе алюминий немедленно покрывается очень прочной пленкой оксида, имеющей толщину  $\sim 0.1$  нм. Эта пленка обуславливает высокую коррозионную стойкость алюминия.



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

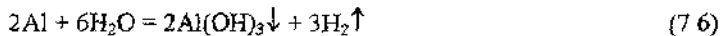
и  $Al_2O_3$  имеет несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчивой является кристаллическая модификация  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , которая встречается в природе в виде минерала *корунда*. Кристаллическая модификация, получаемая прокаливанием бокситов, называется *алундом*. Окрашенные кристаллы корунда

являются драгоценными камнями. К ним относятся красный *рубин* (его цвет обусловлен примесями  $\text{Cr}^{3+}$ ) и синий *сапфир* (цвет которого вызван примесями ионов  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ). В настоящее время рубины получают искусственно сплавлением смеси глинозема с оксидом хрома в электрических печах. Кристаллические модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в отличие от аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  химически очень стойки: они не взаимодействуют ни с водой, ни с кислотами, а с щелочами вступают в реакцию лишь при длительном нагревании. Некристаллический  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства, взаимодействуя с растворами как кислот, так и щелочей:

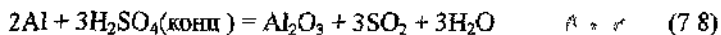
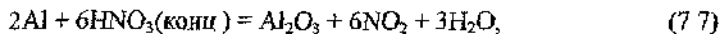


Как и сам алюминий,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находит широкое применение в технике. Так, корунд используется для получения абразивных материалов, корунд и алунд — для изготовления жаростойких тиглей, кристаллы рубина — в часовой промышленности, искусственный рубин является классической активной средой для твердотельных лазеров видимого диапазона спектра.

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

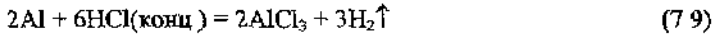


Алюминий устойчив к концентрированным азотной и серной кислотам из-за образования на его поверхности под их действием оксидной пленки (такой процесс называется *пассивацией алюминия*):



По этой же причине на алюминий не оказывает действия и разбавленная азотная кислота. Образование оксидной пленки позволяет использовать алюминий для изготовления емкостей для транспортировки и хранения концентрированных

азотной и серной кислот. В отличие от них соляная кислота и разбавленная серная кислота растворяют алюминий

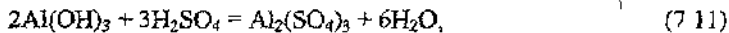


Алюминий растворяется также в водном растворе щелочи



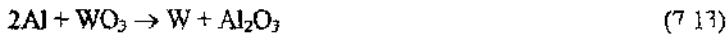
с образованием гидроксоалюмината щелочного металла и водорода

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



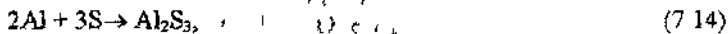
Гидроксид алюминия используется для получения кристаллического оксида алюминия, самого алюминия, в производстве стекол и стеклокерамик с особыми свойствами

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



При поджигании смеси порошка Al и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (такая смесь называется *термитной*) выделяется такое количество теплоты, что температура смеси может достигать  $3500^\circ\text{C}$ . По этой причине эту смесь используют при термитной сварке и в военном деле

При высоких температурах могут образовываться сульфид, нитрид и карбид алюминия



## ЗАДАЧИ

- 7.1 Почему алюминий вытесняет водород из воды только при добавлении щелочи? Какие реакции при этом протекают?
- 7.2 Сколько потребуется гидроксида кальция и сколько алюминия, чтобы получить 60 л водорода?
- 7.3 Какие валентные состояния характерны для элементов III группы ПСЭ? Как изменяются свойства элементов с изменением их порядкового номера?
- 7.4 Одинаковы ли объемы выделившегося водорода при взаимодействии 54 г алюминия с разбавленной серной кислотой и с раствором гидроксида натрия при условии, что кислота и щелочь взяты в избытке?
- 7.5 Почему алюминий вытесняет водород из воды только в щелочной или кислой среде? Написать уравнения реакций
- 7.6 Каково отношение алюминия к воде, кислотам, щелочам? Почему оксид и гидроксид алюминия относят к амфотерным соединениям?
- 7.7 Где применяется алюминий? Почему?
- 7.8 При получении хрома из его оксида методом алюмотермии получилось 255 г оксида алюминия. Сколько алюминия затрачено на восстановление хрома и сколько хрома образовалось в результате реакции?
- 7.9 Сколько граммов алюминия потребуется для получения по 350 г сульфида, нитрида и карбида алюминия?
- 7.10 При взаимодействии гидроксида алюминия с серной кислотой образовалось 513 г сульфата алюминия и некоторое количество воды. Чему равна массовая доля сульфата в полученном водном растворе?
- 7.11 Что такое пассивация алюминия и где это свойство используется на практике?
- 7.12 Какова масса борного ангидрида, затраченного на получение 123,668 г (орто)борной кислоты в его реакции с водой?
- 7.13 Сколько килограммов диборана в его реакции с водой потребуется для наполнения водородом оболочки воздушного шара объемом 224 л?

- 7 14 Назвать отличия в электронной структуре атомов а) алюминия и галлия, б) индия и таллия
- 7 15 Сопоставить электронную структуру и свойства алюминия, бора и таллия
- 7 16 Написать электронные формулы  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$
- 7 17 Написать уравнения реакций алюминия с растворами карбоната натрия и гидроксида калия
- 7 18 При сжигании алюминия в кислороде выделилось 825 кДж теплоты. Сколько граммов алюминия было сожжено?
- 7 19. Какой из растворов нельзя кипятить в алюминиевой посуде: нитрата натрия, соды, хлорида калия, нитрата ртути?
- 7 20 Назвать физические и химические свойства бора и таллия. В чем причина различия их свойств?

## 8. Элементы главной подгруппы II группы Периодической системы элементов

В главную подгруппу II группы ПСЭ входят Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra (табл. 8.1). Радий является радиоактивным элементом, все остальные относятся к стабильным элементам. Часто эти элементы называют щелочно-земельными. Этим названием они обязаны тому, что, как и оксиды щелочных металлов, оксиды кальция, стронция и бария (алхимики называли их и другие оксиды "землями"), соединяясь с водой, образуют щелочи. В соответствии с электронной конфигурацией  $s^2$  во внешнем электронном слое всех элементов находится 2 электрона, поэтому типичная степень окисления у них равна +2. Если сравнивать элементы друг с другом, то сразу бросается в глаза очень малый радиус атома Be, что приводит к некоторым особенностям поведения этого элемента. При переходе от Be к Ba увеличивается радиус атомов, уменьшается энергия связи, как следствие, возрастает металлический характер элементов. Ни один из щелочно-земельных элементов не встречается в природе в элементарном состоянии.

## Групповые свойства щелочно-земельных элементов

Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Радиус атома, нм	0 113	0 160	0 197	0.215	0.221	0.235
Энергия ионизации, эВ	9.32	7 65	6 11	5.69	5 21	5.28
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,85	1.74	1 54	2 63	3.76	~6
Температура плавления, °С	1285	650	842	770	727	969
Температура кипения, °С	2470	1095	1495	1390	~1860	~1500

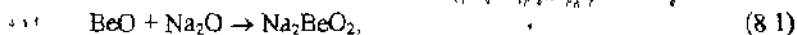
**Бериллий.** Это достаточно редкий металл, в земной коре его не более 0 0004 мас % Он входит в состав таких минералов, как *хризоберилл* (его химическая формула может быть представлена в виде  $Al_2BeO_4$  или  $Al_2O_3 \cdot BeO$ ), *фенakit* [ $Be_2(SiO_4)$ ] *берилл* [ $Be_3Al_2Si_5$ ,  $Be_3Al_2(SiO_3)_6$  или  $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ]. Окрашенные примесями разновидности берилла относятся к *драгоценным камням*. Это прежде всего зеленые *изумруды*, голубовато-зеленые *аквамарины*. В настоящее время эти драгоценные камни получают искусственным путем.

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

Бериллий – уникальный материал. Он используется для изготовления окон рентгеновских трубок, так как он прозрачен для рентгеновских лучей. Бериллий широко используется как легирующая добавка для получения сплавов с улучшенными характеристиками: повышенной коррозионной стойкостью, высокой прочностью и твердостью. Сплав меди с бериллием (до 2.5 % Be)

называется *бериллиевой бронзой*. Сплавы бериллия применяются в электротехнике, самолетостроении. Бериллий используется как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, из него изготавливают зеркала телескопов космического базирования.

**Соединения бериллия.** Оксид бериллия  $\text{BeO}$  – белое, очень тугоплавкое вещество ( $\sim 2530^\circ\text{C}$ ) с высокой теплопроводностью. Поэтому  $\text{BeO}$  используется для производства жаростойких тиглей, его вводят в состав некоторых специальных стекол, он используется также как конструкционный материал в ядерных реакторах.  $\text{BeO}$  – амфотерный оксид, он сплавляется как с основными, так и с кислотными оксидами.



Галогениды бериллия имеют формулу  $\text{BeHal}_2$ . Их образование возможно лишь при “распаривании”  $2s$ -электронов, в результате которого возникает электронная конфигурация  $2s^1 2p^1$ . Молекулы дихлорида бериллия линейны, что становится возможным за счет реализации  $sp$ -гибридизации орбиталей бериллия с образованием двух равноценных  $sp$ -орбиталей, перекрытие которых с  $p$ -орбиталями хлора приводит к образованию симметричной молекулы  $\text{BeCl}_2$ . Структура этой молекулы имеет вид  $\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$ . Как следует из этой схемы, в наружном слое бериллия имеется всего 4 электрона, т. е. наружный слой бериллия не является заполненным. Подобные молекулы называются *электронодефицитными*. Электронодефицитность является причиной полимеризации молекул  $\text{BeHal}_2$  при охлаждении газообразных галогенидов бериллия. В целом атомы бериллия способны быть акцепторами еще двух электронных пар, донорами которых выступают атомы галогенов. В результате возникают линейные цепи из молекул  $\text{BeHal}_2$ . Кроме дихлорида, известен также дифторид бериллия. Он имеет несколько модификаций, подобных модификациям  $\text{SiO}_2$ . Как и  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  легко переходит в стеклообразное состояние, что

используется для получения фторбериллатных стекол, отличающихся очень высокой прозрачностью в широком диапазоне спектра от УФ до ИК областей.

Нитрид бериллия  $\text{Be}_3\text{N}_2$  получается при нагревании бериллия в атмосфере азота. Он бесцветен, очень тверд и тугоплавок ( $\sim 2200^\circ\text{C}$ ).

Все соединения бериллия ядовиты, ядовита также пыль металлического бериллия.

**Магний.** В природе магний встречается в таких минералах, как *оливин*  $\text{MgSO}_4$ , *доломит*  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , *магнезит*  $\text{MgCO}_3$ , *карналит*  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Металлический магний получают электролизом расплава дихлорида магния или карналита.

Основное использование магний находит в производстве легких сплавов. Самый важный из них – сплав *электрон* (3 – 10 % Al, 0,2 – 3 % Zn, остальное – Mg) – характеризуется высокой прочностью при малой плотности ( $1,8 \text{ г/см}^3$ ), из-за чего он применяется в ракетной технике и авиационной. Магний используется как восстановитель в производстве многих других металлов методом *металлотермии*. Смесь порошка магния с окислителями применяют для осветительных целей (осветительные и зажигательные ракеты, снаряды, фото- и осветительная техника). На воздухе магний быстро покрывается защитной оксидной пленкой. При нагревании магний сгорает, образуя оксид магния  $\text{MgO}$  и немного нитрида магния  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . В кислотах магний растворяется с выделением водорода.

Оксид магния  $\text{MgO}$  получают термическим разложением магнезита  $\text{MgCO}_3$ .  $\text{MgO}$  – белый рыхлый и очень тугоплавкий материал ( $\sim 3000^\circ\text{C}$ ), вследствие чего его используют в производстве *огнеупорных тиглей, труб, кирпичей*. Оксид магния обладает коэффициентом диффузного отражения, практически равным 100 %, что позволяет использовать его как эталон при разработке равномерно отражающих свет покрытий.

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



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

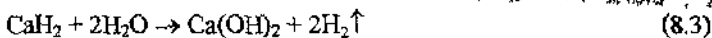
49. Природные силикаты магния – *талк*  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  и *асбест*  $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ . Асбест – волокнистый огнестойкий материал с малой теплопроводностью, из него получают теплоизоляционные материалы.

**Подгруппа кальция.** Кальций получают электролизом расплава  $CaCl_2$ , а стронций и барий – алюмотермическим методом из их оксидов. Из-за больших размеров и сравнительно малых потенциалов ионизации эти элементы очень активны, поэтому в элементарном состоянии их хранят в запаянных сосудах под слоем керосина.

**Кальций.** Это один из наиболее распространенных элементов на Земле (~3 мас % в земной коре). В природе он встречается в составе различных *силикатов* и *алюмосиликатов*, *кальцита* (карбоната кальция)  $CaCO_3$  (основа известняка, мела и мрамора), *гипса*  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , *ангидрита*  $CaSO_4$ , *фосфорита*  $Ca_3(PO_4)_2$ , *флюорита*  $CaF_2$ .

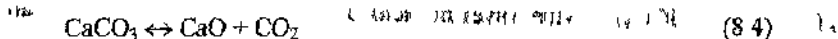
На воздухе кальций быстро покрывается слоем оксида. С холодной водой кальций реагирует медленно, а с горячей достаточно активно, вытесняя водород. Кальций реагирует с галогенами, серой, азотом. Он восстанавливает из оксидов многие металлы: уран, хром, цирконий, цезий, рубидий. Кальций используется для удаления следов воды из сталей, а также как легирующая добавка к сплавам свинца. При нагревании в струе водорода кальций образует гидрид.

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



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

Оксид кальция  $\text{CaO}$  — огнеустойкое белое тугоплавкое ( $\sim 2600^\circ\text{C}$ ) вещество, называемое *негашеной* или *ожженной* известью. Название *ожженная* известь связано со способом получения  $\text{CaO}$  обжигом  $\text{CaCO}_3$  — мела или известняка



Поскольку эта реакция обратима, для смещения равновесия вправо необходимо удалять  $\text{CO}_2$

При взаимодействии с водой образуется *гашеная известь*  $\text{Ca(OH)}_2$



$\text{Ca(OH)}_2$  плохо растворяется в воде насыщенный раствор  $\text{Ca(OH)}_2$  называется *известковой водой*. Смесь известковой воды с песком называется *известковым раствором* и используется в строительстве для скрепления кирпичей, для оштукатуривания стен. Затвердевание происходит из-за образования  $\text{CaCO}_3$  в результате поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха и испарения воды



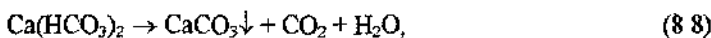
Известь является не единственным *важным материалом*. Таковыми являются также *цементы гипсовые материалы*. Цементы — это силикаты и алюмосиликаты кальция, в состав которых входят Si и Al — элементы, способные образовывать цепочечные полимеры. К гипсовым материалам относятся *ожженный гипс (алебастр)*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



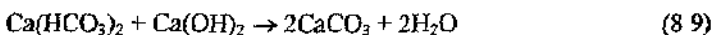
Это обеспечивает широкое применение гипса (алебаstra) в строительстве, для изготовления слепков с различных предметов

**Жесткость воды и способы ее умягчения**. Различные соли (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды) кальция, магния и железа делают воду жесткой. В жесткой воде ускоряется коррозия металлов снижается моющая способность мыла, в ней плохо развариваются мясо и овощи, жесткая вода непригодна для питья. При нагревании жесткой воды в котлах, обогревательных

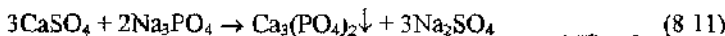
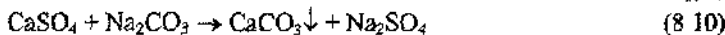
батарейках на их внутренних поверхностях образуется *накипь*, которая характеризуется очень низкой теплопроводностью. Различают *карбонатную* (временную) и *некарбонатную* (постоянную) *жесткость воды*. Карбонатная жесткость воды обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . Существует по меньшей мере 2 способа ее устранения. Во-первых, это нагревание воды до  $70-80^\circ\text{C}$ .



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



Некарбонатная жесткость воды связана с наличием в воде  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . Жесткость этого типа устраняется, например, использованием ионообменных смол (*катионитов*, *анионитов*). В этом случае катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , находящиеся в воде, обмениваются на катионы  $\text{Na}^+$  катионита. Существуют и химические методы снижения некарбонатной жесткости воды



### ЗАДАЧИ

- 8.1 При прокаливании 60 г кристаллогидрата сульфата кальция выпарилось 12,56 мл воды. Вывести формулу кристаллогидрата.
- 8.2 При кипячении 500 г воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпал осадок массой 70 мг. Какова массовая доля гидрокарбоната кальция в воде?
- 8.3 Написать электронные формулы щелочно-земельных элементов. Дать ответ, почему они так называются.
- 8.4 При разложении 28,4 г смеси карбонатов кальция и магния выделилось 13,2 г углекислого газа. Каковы массовые доли, в %, названных карбонатов в исходной смеси?
- 8.5 Как получить гидрокарбонат кальция из металлического кальция, воды и углекислого газа? Написать уравнения реакций.

6. Какими реакциями можно доказать амфотерность гидроксида бериллия?
7. Сколько литров углекислого газа можно получить из 500 г известняка, который содержит 25 % примесей?
8. При прокаливании 50 кг карбоната кальция его масса уменьшилась на 4,7 кг. Вычислить массовую долю разложившегося карбоната кальция.
9. Жесткая вода содержит 40 мг/л гидрокарбоната кальция и 12 мг/л сульфата кальция. Найти массу карбоната натрия, который потребуется для полного смягчения 1 т такой воды?
10. При прокаливании смеси карбоната цинка и оксида цинка массой 3,2 г получено 2,5 г ZnO. Чему равны массы компонентов в исходной смеси?
11. Сколько литров воды надо добавить к порошку алебаstra, чтобы получить 10,88 кг закристаллизовавшейся штукатурной массы?
12. Объяснить линейный характер пространственной структуры молекул диоксида бериллия.
13. Описать области применения бериллия и его оксида. На чем основано их практическое использование?
14. Описать области применения магния и его оксида. На чем основано их практическое использование?
15. Определить, в тальке или асбесте выше массовая доля оксида магния.
16. Сколько граммов жженой извести и воды необходимо взять для получения 148 г гашеной извести?
17. Сколько кальция потребуется для получения 48 г а) гидрида кальция, б) карбида кальция, в) нитрида кальция?
18. Чем отличается гидроксид бериллия от гидроксидов кальция, стронция и бария?
19. Описать способы умягчения жесткой воды.
20. Составить уравнения реакций следующих превращений:  $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$

## 9. Элементы главной подгруппы I группы Периодической системы элементов

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

Натрий и калий относятся к распространенным элементам: натрия в земной коре до 2,6 мас %, а калия до 2,0 мас %. К важнейшим природным соединениям натрия относятся минералы и горные породы силикатного типа. Это *каменная соль*  $\text{NaCl}$ , *чилийская селитра* (нитрат натрия)  $\text{NaNO}_3$ , *натриевый полевой шпат*  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , *сода*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , *сульфат натрия*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Важнейшими природными соединениями калия являются  $\text{KCl}$  (встречается в верхних слоях отложений каменной соли или в продуктах выпаривания морской воды), *калиевый полевой шпат*  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , *сильвин*  $\text{KCl}$ , *карналлит*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ . Литий, рубидий и цезий распространены реже, чем натрий и калий. Литий встречается в силикатах и фосфатах, а рубидий и цезий в малых количествах сопровождают другие щелочные металлы в их соединениях. Франций встречается очень редко, все его изотопы радиоактивны, период полураспада наиболее долгоживущего нуклида составляет 21 минуту.

Получают щелочные металлы электролизом расплавов их хлоридов или гидроксидов.

Рассмотрим групповые свойства щелочных металлов (табл. 9.1)

## Групповые свойства щелочных металлов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Радиус атома, нм	0 155	0 189	0 236	0 248	0 268	0 280
Энергия ионизации, эВ	5 39	5 14	4 34	4 18	3 89	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0 53	0 97	0 86	1 53	1 90	2 1-2 4
Т-тура плавления, °С	180 5	97 9	63 5	39 3	28 5	~ 20
Т-тура кипения, °С	1340	886	771	690	672	650
Цвет в пламени газовой горелки	красн	желт	красн -фиол	красн -фиол	синий	

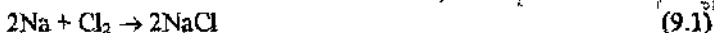
Как следует из этой таблицы, щелочные металлы имеют сравнительно невысокие температуры плавления и кипения, малую плотность (для лития, натрия и калия она меньше плотности воды), они очень мягкие и имеют высокую электропроводность. Пары щелочных металлов содержат до 1 % двухатомных молекул  $Li_2$ ,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

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

Легкость отдачи внешних электронов обуславливает высокую химическую активность щелочных металлов, которая увеличивается от лития к цезию. Все щелочные металлы энергично реагируют с кислородом, при этом рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе. Литий, натрий и калий сгорают на воздухе при небольшом нагревании. Особенностью натрия, калия, рубидия и цезия является то, что, сгорая, они превращаются не в нормальные оксиды  $R_2O$ , а в пероксид

$\text{Na}_2\text{O}_2$  и в супероксиды  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ . Только литий, реагируя с кислородом, образует нормальный оксид  $\text{Li}_2\text{O}$ .

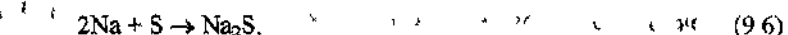
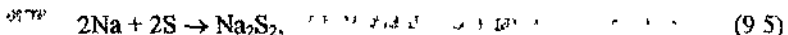
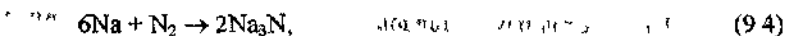
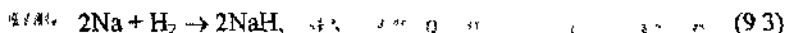
Щелочные металлы при нагревании активно реагируют с галогенами, особенно с хлором и фтором.



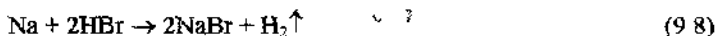
Щелочные металлы вытесняют водород из воды (и даже из ее паров) с образованием сильных оснований



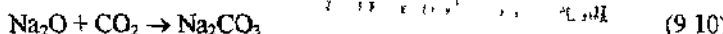
вследствие чего их хранят в керосине в запаянных сосудах. При взаимодействии калия с водой выделяется столько теплоты, что выделяющийся водород самовоспламеняется, а взаимодействие с водой рубидия и цезия сопровождается взрывом. Являясь сильными восстановителями, они вступают в реакцию с водородом, азотом,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



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



Рассмотрим основные соединения щелочных металлов. Оксиды натрия и калия  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  – твердые вещества. Они проявляют свойства основных оксидов, взаимодействуя с водой и кислотными оксидами



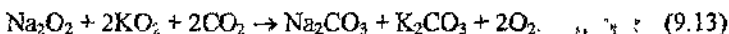
Оксид натрия может быть получен пропусканием над нагретым натрием небольшого количества кислорода или при нагревании смеси натрия и его пероксида.



Пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  – очень сильный окислитель: органические вещества при соприкосновении с ним могут воспламеняться. Он используется для отбеливания тканей, шерсти, шелка. Еще одно очень важное направление его использования – регенерация воздуха в замкнутых изолированных помещениях (подводные лодки, космические корабли):

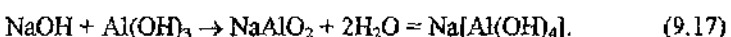
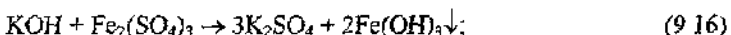
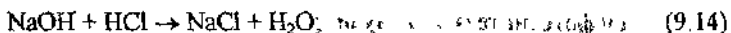


Иногда для этих целей пероксид натрия используется вместе с супероксидом калия.

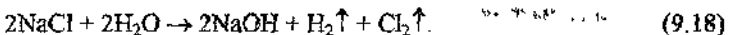


В свою очередь пероксид и супероксид получают из металлических Na и K.

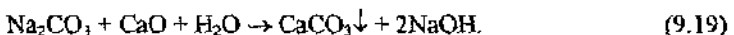
Гидроксиды натрия и калия – белые кристаллические гранулообразные вещества, растворяющиеся в воде с выделением теплоты. KOH и NaOH (каустическая сода) разъедают бумагу, кожу, ткани. В водных растворах они проявляют характерные свойства оснований:



Из-за реализации реакции (9.15) NaOH следует хранить в хорошо закупоренных сосудах. В промышленности KOH и NaOH получают электролизом растворов KCl и NaCl:



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



Слив жидкость с осадка карбоната кальция, выпариванием получают NaOH.

KOH используется для получения жидкого мыла, стекла. NaOH применяется в больших количествах для очистки нефтепродуктов, в производстве



искусственных волокон, в щелочных аккумуляторах, в производстве бумаги, искусственных тканей, мыла.

**Соли натрия и калия** – кристаллические ионные соединения. Почти все они растворимы в воде.  $\text{NaCl}$  является сырьем для получения  $\text{Na}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ . Поваренная соль широко применяется в пищевой промышленности для консервирования продуктов питания и приготовления разных приправ. В медицине широко используется физиологический раствор (1 %-ный раствор  $\text{NaCl}$  в дистиллированной воде). Сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  применяется в производстве бумаги, мыла, стекла, а поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – для получения жидкого мыла и стекла. Питьевая сода  $\text{NaHCO}_3$  находит применение в медицине, в производстве удобрений, в огнетушителях.  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  (калийная селитра),  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  (чадийская селитра) относятся к важнейшим удобрениям.

Калий играет важную роль в жизни растений, отлагаясь главным образом в их стеблях. Тем самым содержание калия в почве уменьшается и требуется его постоянно повышать. Калий в почву может быть внесен как через названные минеральные удобрения, так и через солому, золу (она содержит  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Калий способствует процессу фотосинтеза и стимулирует процесс прорастания семян.

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

## ЗАДАЧИ

1. На 20 г гидроксида натрия подействовали 18,25 г соляной кислоты. Чему равна массовая доля (в %) хлорида натрия в образовавшемся растворе?
2. Определить массовую долю, в %, хлорида калия в карналите ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
3. Какова массовая доля, в %, оксида лития в сподумене ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )?

- 9 4 Сколько граммов хлорида калия образуется при термическом разложении 150 г хлората калия ( $\text{KClO}_3$ )?
- 9 5 Сколько граммов хлорида калия образуется при термическом разложении 200 г перхлората калия ( $\text{KClO}_4$ )?
- 9 6 Как изменяются металлические свойства щелочных металлов с ростом атомного номера? Ответ мотивировать
- 9 7 При термическом разложении карбоната лития выделилось 12 л углекислого газа, измеренного при нормальных условиях. Сколько взято было карбоната и сколько оксида лития образовалось в результате его разложения?
- 9 8 Определить массовую долю, в %, карбоната калия и гидроксида калия в смеси, если при действии избытка серной кислоты на эту смесь выделилось 40,2 л газа, измеренного при нормальных условиях, и образовалось 97,2 г воды
- 9 9 Термически разложено 135 г гидрокарбоната натрия. Какова массовая доля, в %, образовавшегося раствора карбоната натрия? Сколько литров углекислого газа выделилось, если считать условия измерения нормальными?
- 9 10 Написать уравнения реакций следующих процессов  $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$
- 9 11 В сосуд, содержащий 80,2 г воды, поместили 4,6 г металлического натрия. Какова массовая доля, в %, гидроксида натрия в полученном растворе?
- 9 12 Написать реакции получения гидрида, нитрида, сульфида и пероксида натрия
- 9 13 Для регенерации кислорода использовано 224 л углекислого газа, взятого при нормальных условиях. Сколько пероксида натрия затрачено и сколько литров кислорода получено?
- 9 14 Какова массовая доля, в %, хлорида калия в водном растворе, образовавшемся при действии соляной кислоты на 188 г оксида калия?
- 9 15 При регенерации кислорода с использованием пероксида натрия и супероксида калия получено 448 л кислорода. Чему равна суммарная масса  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{KO}_2$ , которые были использованы для этого?

- 9.16. Какой объем водорода, измеренного при нормальных условиях, выделится при действии избытка воды на сплав, содержащий 9.2 г натрия и 7.8 г калия?
- 9.17. Сколько килограммов гидроксида калия можно получить путем добавления гашеной извести ( $\text{CaO}$ ) к 100 кг поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), если практический выход гидроксида калия составил 95 %?
- 9.18. Сколько соды, гашеной извести и воды необходимо взять для получения 8 кг гидроксида натрия?
- 9.19. Вычислить массовую долю, в %, гидроксида натрия в растворе, полученном растворением 4.6 г натрия в 100 г воды?
- 9.20. На 106 г карбоната натрия подействовали избытком воды. Сколько граммов гидрокарбоната и гидроксида натрия образовалось в результате реакции?

## 10. Элементы побочных подгрупп Периодической системы элементов

Помимо s- и p-элементов главных подгрупп, таблица Д.И. Менделеева в больших периодах содержит большое число элементов, называемых *переходными* (табл. 10.1)

Таблица 10.1.

Переходные элементы  
Периодической системы элементов

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
4	Cu	Zn	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
5	Ag	Cd	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
6	Au	Hg	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
7			Ac**	Ku	Ns					

La\* - лантаноиды от Ce до Lu; Ac\*\* - актиноиды от Th до Lr

Такое название эти элементы получили потому, что в соответствующих периодах они находятся между s- и p-элементами. Важнейшей особенностью *переходных элементов* является то, что у них заполняются электронами не внешние s- и p-

орбитали, а d- и f-орбитали предвнешних (d-элементы) или третьих снаружи (f-элементы) слоев. Это находится в полном соответствии со следующим порядком возрастания энергии подуровней:  $4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$ . Во внешних слоях у них имеется соответственно по 1-2 или по 2 валентных электрона. Кроме них, валентными у переходных элементов являются также d- и f-электроны внутренних слоев.

Атомы переходных элементов отличаются от элементов главных подгрупп тех же самых групп таблицы Д.И. Менделеева сравнительно более низкими потенциалами второй и третьей ионизации. Это обуславливает более широкие валентные возможности переходных элементов и вызвано тем, что валентные электроны внешних слоев экранированы от действия ядра d- и f-электронами предвнешних или третьих снаружи слоев. Для d- и f-элементов важным понятием является "сжатие". Проявляется оно в том, что в пределах одних и тех же групп размеры атомов этих элементов меньше, чем у элементов главных подгрупп тех же периодов.

Как следует из табл. 10.1, во множестве переходных элементов выделяются подгруппы меди, цинка, скандия (куда попадают и лантаноиды и актиноиды), титана, ванадия, хрома, марганца и, наконец, три триады побочной подгруппы VIII группы: триада железа, триада рутения и триада осмия. Охарактеризуем элементы указанных подгрупп и триад по очереди.

Подгруппа меди. Она включает в себя три элемента: Cu, Ag и Au. В их наружном слое, как и у элементов главной подгруппы (т. е. у щелочных металлов), находится по одному электрону, зато предыдущий слой содержит по 18 электронов. Соответственно, заряд ядра у названных элементов группы меди на 18 единиц выше, что обуславливает упомянутое сжатие атомов переходных элементов по сравнению с элементами главной подгруппы. Следствием этого сжатия являются более высокие значения плотности, температур плавления и кипения, первых потенциалов ионизации у элементов группы меди относительно соответствующих щелочных элементов (сравни данные табл. 9.1 и табл. 10.2). В то

же время потенциалы второй и третьей ионизации у элементов группы меди (табл 10 2) заметно ниже, чем у щелочных металлов, у которых второй потенциал лежит в пределах от 25 1 (Cs) до 75 6 (Li) эВ, а третий – от 34 6 (Cs) до 122 4 (Li) эВ По этой причине d-элементы группы меди, имеющие электронную конфигурацию  $(n-1)d^1 ns^1$  (где n – номер периода), проявляют степень окисления, равную не только +1, но и +2 (наиболее характерна для меди) и +3 (характерна для золота) В целом, однако, элементы группы меди малоактивны в химическом отношении

Таблица 10 2

Свойства элементов группы меди

Элемент	Cu	Ag	Au
Радиус атома, нм	0 128	0 144	0 144
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8 96	10 5	19 3
Температура плавления, °C	1083	960 5	1063
Температура кипения, °C	2543	2167	2880
Первый потенциал ионизации, эВ	7 73	7 57	9 23
Второй потенциал ионизации, эВ	20 29	21 49	20 5
Третий потенциал ионизации, эВ	36 8	34 8	43 5

В элементарном состоянии элементы группы меди характеризуются высокой тепло- и электропроводностью (особенно серебро и медь), высокой пластичностью (особенно золото) В природе они встречаются в виде самородков либо в составе минералов

В чистом виде или как легирующая добавка к сплавам медь используется в производстве проводов и кабелей, в машиностроении Важнейшие сплавы – латуни (сплавы меди с цинком), бронзы, медноникелевые сплавы (например мельхиоры) характеризуются высокой коррозионной устойчивостью Соли меди широко используются в производстве минеральных красок Они ядовиты, поэтому

В чистом виде или как легирующая добавка к сплавам медь используется в производстве проводов и кабелей, в машиностроении Важнейшие сплавы – латуни (сплавы меди с цинком), бронзы, медноникелевые сплавы (например мельхиоры) характеризуются высокой коррозионной устойчивостью Соли меди широко используются в производстве минеральных красок Они ядовиты, поэтому

медную посуду покрывают изнутри слоем олова, предотвращающего образование солей

Серебро и золото применяются в радиотехнике и электронике, в качестве катализаторов химических реакций, их добавляют в составы латуней, бронз, медноникелевых сплавов, применяют в ювелирной промышленности

**Подгруппа цинка** Элементы этой группы цинк, кадмий и ртуть являются последними элементами соответствующих d-семейств Это означает, что в них завершено заполнение d-орбиталей, и они имеют электронную конфигурацию  $(n-1)d^{10}ns^2$  Как и элементы группы меди, они характеризуются сравнительно низкими потенциалами второй ионизации (от 16,9 эВ у Cd до 18,8 эВ у Hg), однако, поскольку d-подуровень не имеет никаких вакансий, отрыв электронов с него требует большой затраты энергии, поэтому характерной степенью окисления этих элементов является +2

Элементы группы цинка в виде простых веществ являются серебристо-белыми металлами На воздухе они покрываются пленками оксидов, теряя металлический блеск Они достаточно легкоплавки, особенно ртуть (ее температура плавления равна  $-38,9^\circ\text{C}$ ) По химической активности они уступают щелочно-земельным элементам Все эти элементы легко образуют сплавы как друг с другом, так и с другими металлами Особенность сплавов ртути, называемых амальгамами, состоит в том, что они являются либо жидкими, либо тестообразными веществами Растворимость золота в ртути лежит в основе одного из способов его извлечения из золотосодержащих руд

Большая часть добываемого цинка идет на оцинковывание железа в целях предохранения его от ржавления, а также на получение различных сплавов Кадмий используется для получения легкоплавких сплавов, гальванических покрытий Ртуть применяют как катализатор в органическом синтезе, для изготовления термометров и манометров, а также ламп дневного света Как сама ртуть, так и все ее соединения чрезвычайно ядовиты

**Подгруппа скандия.** В нее входят скандий, иттрий, лантан и актиний. Их электронная структура  $(n-1)d^1ns^2$ . Это означает, что каждый из этих элементов начинает соответствующую декаду d-элементов. Наличие всего лишь одного электрона на d-орбитали обуславливает малую устойчивость приведенной электронной конфигурации, поэтому для элементов группы скандия характерна степень окисленности, равная +3 и отвечающая электронной конфигурации предшествующего благородного газа. В природе в элементарном состоянии они не встречаются, не образуют они и отдельных минералов, из-за чего их очень трудно получать. По химической активности эти элементы уступают только щелочным и щелочно-земельным металлам. Их соединения применяют в полупроводниковой технике, в производстве лазерных кристаллов.

К этой же группе переходных элементов относятся лантаноиды и актиноиды – f-элементы 6 и 7 периодов соответственно. К первым относятся Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu. Электронная конфигурация лантаноидов имеет вид  $4f^{2-12}5s^25p^65d^{0+1}6s^2$ . У них заполняется третий снаружи слой при практически одинаковой структуре наружного и предвнутричного слоев ( $5s^25p^66s^2$ ), поэтому лантаноиды проявляют большую близость химических свойств. Эта близость химических свойств приводит к очень большим трудностям в отделении одних элементов от других. Вместе с родственными им по химическим свойствам лантаном, иттрием и скандием лантаноиды относят к *редкоземельным элементам*.

Характерной степенью окисления лантаноидов является +3, однако элементы, примыкающие к лантану ( $4f^0$ ), гадолинию ( $4f^7$ ) и лютецию ( $4f^{14}$ ), могут иметь переменную степень окисления. Так, у церия ( $4f^16s^2$ ) и у тербия ( $4f^96s^2$ ) степень окисления может быть равна +3 или +4, а у европия ( $4f^76s^2$ ) она может быть равна +2. Эти вариации степеней окисления у названных элементов обусловлены более высокой стабильностью состояний с пустой, а также с полностью или с наполовину заполненной 4f-оболочкой. В силу близости энергий

состояний 4f- и 5d-оболочек не всегда удается с уверенностью говорить о распределении электронов между ними

Лантаноиды находят очень широкое применение в разных областях науки и техники. Так, ионы  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  относятся к классу основных активаторов лазерных стекол и кристаллов (в зависимости от состава стекла или кристалла названные ионы вводятся в них в виде оксидов, хлоридов или фторидов), из которых изготавливаются активные элементы твердотельных лазеров ИК-диапазона, находящихся применение в дальнометрии, в волоконно-оптических линиях связи, в медицине. Самарий используется в производстве сверхсильных постоянных магнитов, а церий – как протекторная добавка к оптическим стеклам, предохраняющая их от потемнения в условиях облучения ионизирующей радиацией

К актинидам относятся Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No и Lr. Все они являются радиоактивными с периодами полураспада от 8 сек у доуренсия, 10 минут у нобелиума, 15 часов у менделеевия до  $4,51 \cdot 10^9$  лет у урана и  $1,39 \cdot 10^{10}$  лет у тория. Последние элементы встречаются в природе. Торий и уран используются в ядерной энергетике, плутоний – в производстве атомного оружия. Торий применяют также в качестве легирующей добавки для получения сплавов с малой плотностью, но отличающихся высокой прочностью и химической стойкостью при высоких температурах.

**Подгруппа титана.** К данной подгруппе относятся титан, цирконий и гафний. Они имеют по два электрона на s-орбитали и по два электрона на d-орбитали второго снаружи слоя. При отдаче двух s-электронов титан демонстрирует в соединениях степень окисленности +2, а при удалении одного или обоих d-электронов степень окисленности может быть равна +3 или +4. Цирконий и гафний встречаются в соединениях в степени окисления +4.

В элементарном состоянии в природе элементы подгруппы титана не встречаются, а только в составе минералов. Титан занимает 10 место по распространенности в земной коре. Входит в состав таких минералов, как *рутил*



$TiO_2$ , ильменит  $FeTiO_3$ , перовскит  $CaTiO_3$ . В химическом отношении титан проявляет сходство с элементами главной подгруппы IV группы. В отличие от титана цирконий и гафний – рассеянные элементы. Наиболее распространенными минералами, в состав которых входит цирконий, являются циркон  $ZrSiO_4$  и баддалейт  $ZrO_2$ . Все они являются серебристо-белыми металлами, отличающимися высокими температурами плавления (1725, 1860 и 2200 °С, соответственно) и кипения (3260, 4750 и 5200 °С). В чистом виде они очень пластичны, тверды и прочны на разрыв, однако примеси O, N, C или H резко ухудшают названные характеристики. При обычных температурах титан, цирконий и гафний коррозионно-устойчивы, что объясняется образованием на их поверхности прочных пленок диоксидов. Наиболее широкое практическое применение находит титан из-за его высокой коррозионной стойкости по отношению к кислороду воздуха, морской воде, кислотам, а также из-за его сравнительно малой плотности (4,5 г/см<sup>3</sup>) и высокой механической прочности. Как сам титан, так и сплавы на его основе очень жаростойки, поэтому его используют как прекрасный конструкционный материал в самолето- и ракетостроении, в строительстве подводных лодок, как материал для изготовления контейнеров. Диоксиды элементов подгруппы титана очень тугоплавки, поэтому их применяют в производстве жароупорных эмалей, лабораторной посуды, тиглей. Диоксид циркония с примесью диоксида гафния является искусственно получаемым прозрачным кристаллом, названным *фианитом*, отличающимся высоким показателем преломления, высокой твердостью, прочностью, химической стойкостью. Это обусловило его применение в ювелирной промышленности.

123. Подгруппа ванадия. В подгруппу входят V, Nb и Ta. Ванадий имеет электронную конфигурацию  $3d^34s^2$ , поэтому он может входить в состав соединений в степенях окисления, равных +2, +3, +4 и +5. Для ниобия и тантала наиболее характерной является высшая степень окисления. Как простые вещества ванадий, ниобий и тантал по внешнему виду являются серыми, химически стойкими металлами (из-за образования на их поверхности прочных оксидных

шленок) и относятся к тугоплавким материалам. В чистом виде они очень пластичны, ковки, однако малейшие примеси кислорода, азота, водорода и углерода сильно уменьшают их пластичность, зато повышают твердость. Друг с другом или с другими металлами, имеющими сходное с ними электронное строение, ванадий, ниобий и тантал образуют металлические твердые растворы. Ванадий существенно увеличивает прочность, вязкость и износостойкость сталей, ниобий повышает их жаро- и коррозионную стойкость. Благодаря своей прочности, высокой температуре плавления ( $2850^{\circ}\text{C}$ ) и химической устойчивости тантал находит широкое применение в производстве нагревательных элементов печей, тиглей для плавки редкоземельных металлов, химических приборов и контейнеров, а также медицинских инструментов. Карбиды ниобия и тантала отличаются очень высокой твердостью, из-за чего из них изготавливают режущий инструмент для металлообрабатывающей промышленности.

**Подгруппа хрома.** Ее образуют элементы побочной подгруппы VI группы таблицы Д.И. Менделеева хром, молибден и вольфрам. Хром и молибден имеют электронную конфигурацию  $d^5s^1$ , а вольфрам  $d^4s^2$ , поэтому высшей степенью их окисления является +6. Хром, молибден и вольфрам относятся к высокотвердым, коррозионно-устойчивым и тугоплавким металлам (температуры плавления равны 1920, 2620 и  $3370^{\circ}\text{C}$  соответственно). Хром в химическом отношении достаточно пассивен из-за образования на его поверхности тонкой и прочной пленки оксида. Применяется как добавка к сталям, особенно нержавеющей. Молибден – серебристо-белый металл, используется в основном в производстве нержавеющей и жаропрочных сталей. Из него изготавливают аноды, сетки, катоды, токовводы, держатели нитей накала в лампах накаливания и в электронных лампах. Вольфрам – самый тугоплавкий металл. Основная область его использования – металлургия специальных инструментальных сталей и сплавов, из которых изготавливаются пилы, фрезы, штампы. Широко используется вольфрам в производстве нитей ламп накаливания, нагревательных элементов высокотемпературных печей. Из соединений вольфрама упомянем

карбид вольфрама, который близок по твердости к алмазу, вследствие чего он находит применение в производстве износостойчивых и твердых инструментальных сплавов для изготовления режущих и буровых инструментов

**Подгруппа марганца.** В нее входят марганец, технеций и рений. У марганца и рения электронная конфигурация  $d^5s^2$ , а у технеция  $d^6s^1$ , поэтому их высшей степенью окисления является +7. Наибольшее практическое значение среди них имеет марганец. На воздухе или под действием холодной азотной кислоты он покрывается прочной оксидной пленкой, препятствующей дальнейшему окислению металла. Применяется он в основном в производстве твердых, прочных и коррозионноустойчивых легированных сталей. Технеций устойчив к действию нейтронов, поэтому он применяется как конструкционный материал для атомных реакторов. Рений и его сплавы с вольфрамом и молибденом используются в производстве электровакуумных приборов и электрических ламп, а также термопар для измерения температуры в диапазоне от 0 до 2500 °C

**Побочная подгруппа VIII группы.** Включает в себя 3 триады d-элементов. В первую триаду входят железо, кобальт и никель, во вторую – рутений, родий и палладий, в третью – осмий, иридий и платина. Элементы второй и третьей триад иногда объединяют под одним названием *платиновых металлов*. Все названные элементы имеют по 2 электрона в наружном слое и по 6 (Fe), 7 (Co) и 8 (Ni) d-электронов на предвнешнем слое. По своим свойствам элементы одной триады ближе друг к другу, чем к элементам двух других триад, поэтому их рассматривают по триадам.

Элементы триады железа очень похожи друг на друга по своим свойствам. Так, они имеют почти одинаковые радиусы атомов (0,126, 0,125 и 0,124 нм соответственно), близкие температуры плавления (1535, 1480 и 1455 °C) и кипения (3200, 3185 и 3350 °C), а также плотность (7,9, 8,7 и 8,9 г/см<sup>3</sup>). Все три элемента демонстрируют в соединениях степени окисления +2 и +3.

Железо по распространенности в земной коре находится на 4 месте после кислорода, кремния и алюминия. О его значении для разных видов техники и

промышленности говорит тот факт, что его производство более чем на порядок превосходит объемы производства всех остальных металлов. В элементарном состоянии железо – серебристый пластичный металл, хорошо поддающийся ковке, прокатке, вытяжке проволоки, обладающий способностью намагничиваться. На основе железа получают чугун и разные виды конструкционных и инструментальных сталей, сталей с особыми свойствами (нержавеющих, жаростойких, магнитных).

Кобальт – твердый блестящий металл, как и железо обладающий магнитными свойствами. Его применяют главным образом для получения жаропрочных и жаростойких материалов, изготовления постоянных магнитов, режущего инструмента.

Никель – очень твердый металл серебристого цвета. Обладает высокой коррозионной и химической стойкостью, последняя обусловлена пассивацией никеля – образованием прочной оксидной пленки на поверхности металла. Основное использование никеля – производство различных сплавов.

Платиновые металлы, как и металлы триады железа, демонстрируют большую схожесть свойств (табл. 10.3).

Таблица 10.3.

Свойства платиновых металлов

Металл	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Эл-ная конфигурация	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
Радиус атома, нм	0.133	0.134	0.138	0.134	0.135	0.138
Т-тура плавления, °C	2500	1970	1560	2700	2450	1770
Т-тура кипения, °C	3700	3700	3000	4200	4300	3800
Плотность, г/см <sup>3</sup>	12.2	12.4	11.9	22.5	22.4	21.4

Встречаются в природе в самородном состоянии, являясь довольно редкими металлами. Типичная степень окисленности в соединениях +4. Они малоактивны в химическом отношении, некоторые из них не растворяются даже в царской водке.

Поскольку рутений, родий, осмий, иридий и платина очень тугоплавки, они используются для производства лабораторной посуды, тиглей, лодочек для исследования материалов при высоких температурах. Платина и палладий широко используются как катализаторы в химической промышленности.

### ЗАДАЧИ

- 10.1. Почему медь, серебро и золото расположены в I группе ПСЭ?
- 10.2. Почему цинк, кадмий и ртуть расположены во II группе ПСЭ?
- 10.3. Почему скандий, иттрий, лантан и актиний расположены в III группе ПСЭ?
- 10.4. В чем отличие лантаноидов и актиноидов от остальных элементов побочной подгруппы III группы ПСЭ?
- 10.5. Почему титан, цирконий и гафний расположены в IV группе ПСЭ?
- 10.6. Почему ванадий, ниобий и тантал расположены в V группе ПСЭ?
- 10.7. Почему хром, молибден и вольфрам расположены в VI группе ПСЭ?
- 10.8. Почему марганец, технеций и рений расположены в VII группе ПСЭ?
- 10.9. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы I группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
- 10.10. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы II группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
- 10.11. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы III группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
- 10.12. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы IV группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
- 10.13. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы V группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
- 10.14. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы VI группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?
- 10.15. Назвать степени окисления элементов побочной подгруппы VII группы ПСЭ. Какие электроны участвуют в образовании химических связей?

- 10 16 Почему элементы побочной подгруппы VIII группы ПСЭ подразделяются на три триады?
- 10 17 В чем отличие марганца, технеция и рения от элементов главной подгруппы VII группы ПСЭ?
- 10 18 В чем отличие хрома, молибдена и вольфрама от элементов главной подгруппы VI группы ПСЭ?
- 10 19 В чем отличие ванадия, ниобия и тантала от элементов главной подгруппы V группы ПСЭ?
- 10 20 Каковы общие свойства элементов побочных подгрупп по сравнению с элементами главных подгрупп ПСЭ?
- 

---

Редактор и корректор Л. А. Лупанова

Корректор и технический редактор Т. Н. Заграничная

Подписано к печати 16.04.2001 г. Формат бумаги 60x90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Тираж 1000.

Усл. печ. л. 5,25 Уч.-изд. л. 5,25 Заказ 419 С. 48.

Тип. Академии ГА 196210, С.-Петербург, ул. Пилотов, дом 38