

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

Берзеніна О.В., Хмарська Л.О., Штеменко О.В.

ЗБІРНИК ЗАДАЧ ТА ЗАВДАНЬ
З «ХІМІЇ p-ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ»
Навчальний посібник

Дніпро 2018

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

Берзеніна О.В., Хмарська Л.О., Штеменко О.В.

ЗБІРНИК ЗАДАЧ ТА ЗАВДАНЬ
З «ХІМІЇ p-ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ»

Навчальний посібник

Затверджено на засіданні
кафедри неорганічної хімії
протокол № 11 від 24.05.2017

Дніпро 2018

УДК 54

Збірник задач та завдань з «Хімії р-елементів періодичної системи»

Навчальний посібник

О.В.Берзеніна, Л.О.Хмарська, О.В. Штеменко.

Дніпро: Вид-во ДВНЗ УДХТУ, 2018.- ____с.

ISBN

Багатоваріантний задачник розрахований на студентів технічних вузів, які вивчають розділ «Хімія р-елементів періодичної системи» у складі дисциплін «Загальна та неорганічна хімія», «Хімія з основами біогеохімії» містить різноманітні за формою задачі, завдання та запитання, що можуть бути використані при вивченні різних розділів предмету. Більшість завдань спрямовані на активну роботу з використанням засвоєного теоретичного матеріалу у практичній діяльності. Загальна кількість завдань у 11 розділах складає 500, що дозволить викладачам легко моделювати індивідуальні завдання для студентів будь-яких спеціальностей з урахуванням особливостей робочих програм. В довідкових матеріалах наведені таблиці з даними необхідними при вирішенні задач

Затверджено Вченою радою ДВНХ УДХТУ протокол ____ від _____

Редактор _____

Коректор _____.

Підп. до друку формат 60*84 1/16 Папір ксероксний. Друк різнограф №2

Умовно-друк. Арк. 0,33 Облік. Вид. арк. 0,4 Тираж прим. зам. №

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ 5, пр. Гагаріна, 8.

1. ГАЛОГЕНИ

1.1 Загальна характеристика p-елементів VII підгрупи

До головної підгрупи VII групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва входять: Фтор *F*, Хлор *Cl*, Бром *Br*, Іод *I* й Астат *At*. Загальна назва цієї групи елементів – галогени, що в перекладі означає «солеродні». Ця назва зумовлена їх властивістю утворювати солі під час безпосередньої взаємодії з металами.

Умовне загальноприйняте позначення галогенів: *Hal* або в україномовних джерелах: *G*.

Атоми галогенів мають на останньому енергетичному рівні сім електронів: ns^2np^5 . Вони мають велику спорідненість до електрона, тому легко приєднують надлишковий електрон, утворюючи стійку електронну будову атома інертного газу ns^2np^6 . Приєднуючи електрон, атоми галогенів утворюють негативно заряджені іони *Hal*⁻.

В періодичній системі Галогени розташовуються наприкінці кожного періоду (в VII групі) перед елементами благородних газів, й за своїми властивостями є найактивнішими неметалами даного періоду періодичної системи.

Всі галогени належать до родини p-елементів. Найменший радіус атома в підгрупі – у Фтору, у решти елементів він зростає у низці $F < Cl < Br < I < At$ (табл. 1). Так само зменшуються такі енергетичні характеристики галогенів, як спорідненість до електрона і потенціал іонізації, тобто послаблюються неметалічні і посилюються металічні властивості даних елементів. При переході від Фтору до Астату зменшуються електронегативність елементів та окисні властивості простих речовин. Фтор є найбільш електронегативним не лише серед галогенів, а й взагалі серед усіх елементів періодичної системи. Також зі збільшенням порядкового номера Галогену зростає густина, збільшуються температури кипіння і плавлення відповідних простих речовин (див. фізичні властивості).

Таблиця 1.1

Загальні властивості галогенів

	F	Cl	Br	I
Радіус атома,	0,39	0,73	0,85	1,04
Енергія іонізації, eV	17,42	12,97	11,81	10,47
Спорідненість до електрону, eV	3,45	3,7	3,4	3,1
Електронегативність	4,1	2,9	2,8	2,2

Властивості Фтору помітно відрізняються від властивостей інших галогенів. У нього відсутні вакантні *d*-орбіталі, електрони $2s^2 2p^5$ слабо екрановані від ядра, що призводить до високої електронної густини, енергії іонізації, електронегативності. Тому для Фтора можлива лише ступінь окиснення $-1, 0$, а для інших галогенів $-1, 0, +1, +3, +5, +7$, імовірно також $+2, +4, +6$).

Атом Хлору може переходити у збуджені стани, утворюючи утворювати 3, 5 або 7 спільних електронних пар з іншими атомами. Таке число зв'язків характерне для сполук Хлору з Оксигеном. Збуджені стани також можливі для атомів Броду, Іоду, Астату.

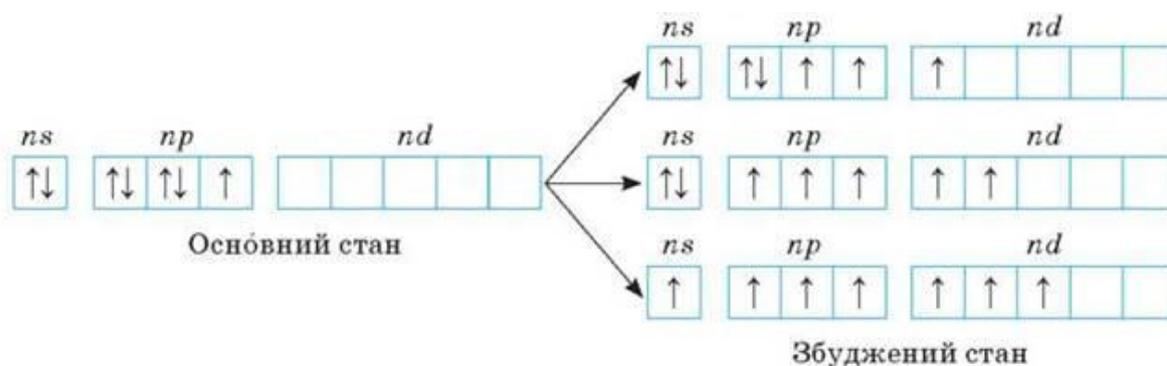


Рис. 1.1 Електронна конфігурація валентних електронів атомів галогенів у основному і збудженому станах

1.2. Знаходження галогенів у природі

Внаслідок високої хімічної активності, галогени у природі зустрічаються винятково у хімічно зв'язаному вигляді, головним чином у вигляді солей галогеноводневих кислот. Більш поширеними у земній корі є сполуки Фтору та Хлору, а Бром та Іод належать до розсіяних елементів.

Таблиця 1.2

Галогени у природі

Елемент	Загальний вміст у зем. корі, мол. частки, %	Природні сполуки
F	$6 \cdot 10^{-2}$	флуорид (CaF_2 (флюорит або плавииковий шпат), $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ (фторапатит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криоліт)
Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	утворює близько 70 власних мінералів, головним чином це хлориди легких металів (кам'яна сіль, галіт NaCl ; сильвініт KCl , бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо)

Br	$2 \cdot 10^{-4}$	бром та йод також містяться в бурових водах, морських водоростях (наприклад, в морській капусті (ламінарії) вміст йоду досягає 0,45%).
I	$4 \cdot 10^{-5}$	
At		В продуктах розкладу U, Th

Фтор. Атоми природного фтору мають один стабільний ізотоп ^{19}F . Штучно отримані п'ять радіоактивних ізотопів: ^{16}F з періодом напіврозпаду $T_{1/2} < 1 \text{ с}$, ^{17}F ($T_{1/2} = 70 \text{ сек}$), ^{18}F ($T_{1/2} = 111 \text{ хв}$), ^{20}F ($T_{1/2} = 11,4 \text{ с}$), ^{21}F ($T_{1/2} = 5 \text{ с}$).

Вміст фтору в земній корі досить великий і складає 0,095% по масі (значно більше, ніж найближчого аналога фтору по групі – хлору (Cl)), у кисловивержених породах (гранітах) вона становить $8 \cdot 10^{-2}$, в основних – $3,7 \cdot 10^{-2}\%$, в ультра-основних – $10^{-2}\%$. Фтор присутній у вулканічних газах і термальних водах. Через високу хімічної активності фтор у вільному вигляді, зрозуміло, не зустрічається. Усього відомо 86 мінералів, що мають Фтор, найважливіші з них наведено у таблиці 2. Фтор як домішка входить до складу багатьох мінералів, міститься в підземних водах; в морській воді $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ Фтору. Фтор – важливий біогенний елемент. В історії Землі джерелом надходження фтору в біосферу були продукти виверження вулканів (гази й ін.).

Хлор. Атоми природного Хлору представлені двома стабільними ізотопами: ^{35}Cl (75, 77%) і ^{37}Cl (24, 23%). Хлор зустрічається у природі тільки у вигляді сполук. Середній вміст Хлору в земній корі $1,7 \cdot 10^{-2} \%$ мас., у кислих породах – гранітах $2,4 \cdot 10^{-2} \%$ мас. Основну роль в розповсюдженні Хлору в земній корі грає водна міграція. У вигляді іону Cl^- існує у Світовому океані (1,93%), підземних розсолах і соляних озерах. Число власних мінералів (переважно природних хлоридів) 97, головний з них – галіт NaCl , інші наведені у таблиці 2.

Бром. Атоми природного броду представлені 2 стабільними ізотопами ^{79}Br (50,34%) і ^{81}Br (49,46%). Зі штучно отриманих радіоактивних ізотопів Броду найцікавішим є ^{80}Br , на прикладі якого І. В. Курчатовим відкрито явище ізомерії атомних ядер.

Вміст Броду в земній корі ($1,6 \cdot 10^{-4}\%$ мас.) оцінюється в 10^{15} - 10^{16} т. Переважно Бром представлений у магматичних породах, а також у широко розповсюджених галогенідах. Бром – постійний супутник хлору. Бромідні солі (NaBr , KBr , MgBr_2) зустрічаються у покладах хлоридних солей (у кухарській солі міститься до 0,03% мас. Br), а також у морській воді (0,065% Br), ропі соляних озер (до 0,2% Br) і підземних розсолах, пов'язаних із соляними й нафтовими родовищами (до 0,1% Br). Завдяки гарній розчинності у воді бромідні солі накопичуються в залишкових розсолах морських й

озерних водойм. Бром мігрує у вигляді легкорозчинних сполук, дуже зрідка утворюючи тверді мінеральні форми, які представлені броміритом AgBr , емболітом $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ і йодемболітом $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$. Утворення мінералів відбувається в зонах окиснення сульфідних срібловмісних родовищ, які формуються в посушливих пустельних областях.

Іод. Середній вміст Іоду в земній корі $4 \cdot 10^{-5}\%$ мас. У мантії, магмах та у породах, що утворилися з них (гранітах, базальтах) сполуки Іоду розсіяні; глибинні мінерали Іоду невідомі. Розповсюдження йоду в земній корі тісно пов'язане з живою природою й біогенною міграцією. У біосфері спостерігаються процеси його накопичення, особливо морськими організмами (водоростями, губками). Відомі 8 гіпергенних мінералів йоду, що утворюються в біосфері, проте вони дуже рідкісні.

1.3 Прості речовини р-елементів VII підгрупи

1.3.1 Особливості будови молекул Hal_2

Прості речовини галогенів, представлені двохатомними молекулами: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , які мають відповідні назви: фтор, хлор, бром, йод. Зв'язок між атомами в молекулах галогенів – одинарний ковалентний неполярний. Кристалічна ґратка галогенів молекулярного типу.

Зі зростанням радіуса атомів в ряду F-Cl-Br-I-At зростає поляризуємість молекул галогенів. В наслідок останнього посилюється міжмолекулярна дисперсійна взаємодія, що зумовлює збільшення температур плавлення і кипіння галогенів в ряду F-Cl-Br-I . Так, фтор і хлор за кімнатної температури – гази, бром – рідина, а йод – кристалічна речовина.

В ряду молекул $\text{Cl}_2\text{-Br}_2\text{-I}_2$ поступово зменшується міцність зв'язку між атомами, що ілюструється зменшенням ентальпії (енергії) дисоціації молекул Hal_2 на атоми. Причиною цього є зростання розмірів зовнішніх електронних хмар в ряду Cl-Br-I , в наслідок чого зменшується ступінь їх перекривання, і зростає віддаленість області перекривання від атомних ядер. Крім того, при переході від Хлору до Іоду у атомів зростає кількість проміжних електронних рівнів, які екранують ядро відповідного атому, що також призводить до послаблення взаємодії атомних ядер з областю перекривання. Отже, в ряду молекул $\text{Cl}_2\text{-Br}_2\text{-I}_2$ зменшується стійкість простих речовин.

У зв'язку з відсутністю d -підрівня, молекула F_2 є менш стійкою, ніж Cl_2 . В молекулі хлору та інших галогенів є вільні d -орбіталі, отже між атомами виникає додаткова взаємодія за координаційним (донорно-акцепторним) механізмом, що зміцнює зв'язок.

1.3.2 Фізичні властивості простих речовин

Фтор – газ світло-зеленого кольору з дуже неприємним різким запахом і дуже отруйний ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$). Температура кипіння $-188,14^\circ\text{C}$, температура плавлення $-219,62^\circ\text{C}$. У твердому стані утворює дві модифікації: α -форму, яка існує від температури плавлення до $-227,60^\circ\text{C}$, і β -форму, стійку при температурах, нижчих, ніж $-227,60^\circ\text{C}$. Молекула фтору складається із двох атомів (F_2); при 1000°C 50% молекул дисоціює, енергія дисоціації близько $155 \pm 4 \text{ кДж/моль}$. Фтор погано розчинний у рідкому фтористому водні. Фтор не може бути розчинений у воді через те, що він взаємодіє з нею.

Хлор – газ жовто-зеленого кольору з різким, неприємним запахом. Хлор має $t_{\text{кип}} = -34,05^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -101^\circ\text{C}$. Густина газоподібного хлору за нормальних умов $3,214 \text{ г/дм}^3$; насиченої пари при 0°C $12,21 \text{ г/дм}^3$; рідкого хлору при температурі кипіння $1,557 \text{ г/см}^3$; твердого хлору при -102°C $1,9 \text{ г/см}^3$. Молекула хлору двоатомна (Cl_2). Ступінь термічної дисоціації



за 1000 К дорівнює $2,07 \cdot 10^{-4} \% \text{ мас.}$, за 2500 К $0,909 \% \text{ мас.}$

Хлор важче за повітря, обмежено розчинний у воді за рахунок хімічної взаємодії. Водний розчин хлору має назву «хлорна вода», і спрощено в реакціях позначається аналогічно газоподібному хлору – тобто Cl_2 .

Бром – важка рідина червоно-бурого кольору з неприємним запахом. При $-7,2^\circ\text{C}$ рідкий бром застигає, перетворюючись у червоно-коричневі голчасті кристали зі слабким металевим блиском. Пари бромово жовто-бурого кольору, $t_{\text{кип}} = 58,78^\circ\text{C}$. Щільність рідкого бромово $3,1 \text{ г/см}^3$ (20°C). Бром у твердому, рідкому й газоподібному стані складається з двоатомних молекул. Помітна дисоціація на атоми починається лише при температурі близько 800°C ; дисоціація спостерігається також при дії світла.

Як неполярна речовина бром добре розчиняється в неполярних або слабкополярних органічних розчинниках – бензолі, толуолі, хлороформі.

У воді бром розчинний обмежено, але краще за інші галогени. Водний розчин бромово має назву «бромна вода». В реакціях бромна вода позначається як Br_2 , оскільки у водних розчинах бром перебуває переважно у молекулярному стані.

На різниці розчинності в полярних і неполярних розчинниках побудований метод якісного відкриття бромово у водних розчинах. Додавання до водного розчину, який містить бром, неполярного розчинника (толуол, бензол тощо) призводить до екстракції (переходу) бромово в органічний шар,

що спричиняє забарвлення останнього в жовтий колір.

Йод – кристалічна речовина, від темно-сірого до темно-фіолетового кольору, у парах – фіолетового. При нагріванні йод з твердого стану відразу переходить в рідкий стан (сублімація, возгонка). Останній процес поволі відбувається і при простому зберіганні йоду у відкритому посуді. При цьому температури плавлення і кипіння кристалічного йоду значно перевищують температуру возгонки $t_{пл} = 113,5^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 184,35^{\circ}\text{C}$,. Щільність кристалічного йоду 4.93 г/см^3 (н.у.).

У воді йод розчиняється дуже погано. Водний розчин йоду має назву «йодна вода». В реакціях йодна вода позначається як I_2 , оскільки у водних розчинах йод перебуває переважно у молекулярному стані.

Як неполярна речовина йод добре розчиняється в неполярних або слабкополярних органічних розчинниках – спиртах, бензолі, толуолі, хлороформі.

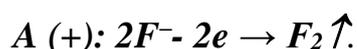
На різниці розчинності в полярних і неполярних розчинниках побудований метод якісного відкриття йоду у водних розчинах. Додавання до водного розчину, який містить йод, неполярного розчинника (толуол, бензол тощо) призводить до екстракції (переходу) йоду в органічний шар, що спричиняє забарвлення останнього в червоний колір.

1.3.3 Способи одержання простих речовин

У промисловості

Фтор одержують електролізом розплавів фтори дів лужних металів. Для суттєвого зниження температури плавлення фтори дів ($T_{пл}$ чистого KCl складає 857°C) електролізу піддають кислі фториди складу $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$. Це дозволяє здійснювати процес при температурі 100°C .

Матеріалом для електролізера зазвичай служить сталь; електроди – вугільний анод і сталевий катод. При цьому на аноді реалізується наступний процес:

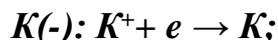


Одержаний фтор містить до 5% HF , який віддаляється виморожуванням з подальшим поглинанням натрій фторидом. Фтор зберігають в газоподібному стані (під тиском) і в рідкому вигляді (при охолодженні рідким азотом) в апаратах з нікелю і сплавів на його основі або з міді, алюмінію і його сплавів, латуні, нержавіючої сталі.

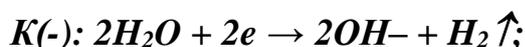
Хлор одержують електролізом розплавів або водних розчинів хлоридів калію або натрію. При цьому на аноді – відбувається утворення хлору:



При електролізі розплавів хлоридів калію й натрію – на катоді відновлюється лужний метал. Наприклад:

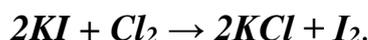
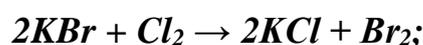


При електролізі розчинів хлоридів на катоді відновлюється водень:



При цьому, катодний і анодний простір розділяють діафрагмою, щоб запобігти реакції хлору з лугом, який накопичується в при катодному просторі.

Бром ті йод отримують використовуючи реакцію його заміщення у бромідах та йодидах при рН=3,0-3,5, щоб запобігти утворення відповідних оксокислот:

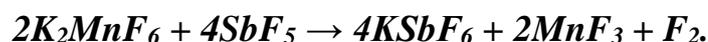


В лабораторії

Фтор в лабораторії можна одержати термолізом фторидів деяких металів у вищих ступенях окиснення:



У 1986 році, під час підготовки до конференції з приводу святкування 100-річчя відкриття фтору, Карл Крісті відкрив спосіб чисто хімічного отримання фтору з використанням реакції у гідрогенфторидному розчині K_2MnF_6 і SbF_5 при температурах понад $150^\circ C$:

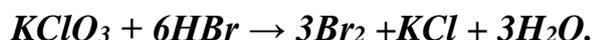
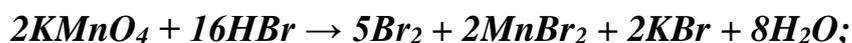


Хоча цей метод не має практичного застосування, він демонструє, що використання електролізу для одержання F_2 є необов'язковим.

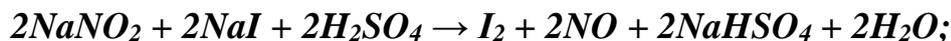
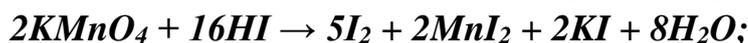
Хлор отримують дією концентрованої хлоридної кислоти на окисники: MnO_2 , $KMnO_4$, PbO_2 , $K_2Cr_2O_7$, тощо:



Бром отримують дією окисника на бромідну кислоту або її солі у кислому середовищі:



Йод отримують дією окисника на HI або її солі у кислому середовищі:



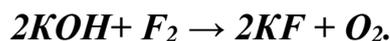
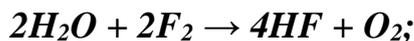
Утворений йод екстрагують або відокремлюють перегонкою з водною парою.

1.3.4 Хімічні властивості простих речовин

Взаємодія Hal_2 з водою та розчинами лугів

Взаємодія галогенів з водою та водними розчинами лугів є складним процесом, який включає розчинення, утворення гідратів та реалізацію

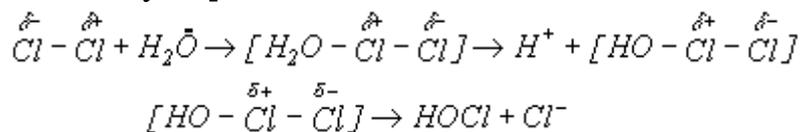
Фтор окиснює воду і водні розчини сполук:



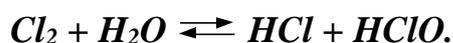
При від'ємних температурах (до -40°C) при насиченні криги надлишком фтору можливе утворення HF та OF_2 .

Хлор, бром та йод слабозчинні у воді. Так, при 20°C в 100 г води можна розчинити 0,7 г Cl_2 ; 3,58 г Br_2 и 0,028 г I_2 . Значно краще галогени розчинні у неполярних і малополярних органічних розчинниках: спиртах **R-OH**, простих ефірах **R-O-R**, амінах **R-NH₂**, ароматичних сполуках (бензол, толуол тощо).

При розчиненні Cl_2 у воді реалізується гетеролітичне розщеплення молекули хлору та окисно-відновна дисмутації (диспропорціонування). Механізм дисмутації включає поляризацію молекули хлору молекулою H_2O , утворення проміжної сполуки $[HO-Cl-Cl]^-$ з подальшим відщепленням іону Cl^- :



Тобто сумарний процес розчинення хлору в холодній воді ($0-20^\circ\text{C}$) може бути представлений наступним оборотнім процесом з константою рівноваги (25°C) $K=3.9 \cdot 10^{-4}$:



Слід було б очікувати подібної поведінки у воді й від Br_2 , I_2 . Проте константи подібної рівноваги для бромру та йоду малі ($7,2 \cdot 10^{-9}$ та $2 \cdot 10^{-13}$, відповідно), тому бром и йод при розчиненні у воді залишаються переважно у молекулярній формі.

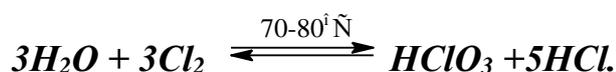
Збільшити розчинність I_2 можна у присутності іодидів лужних металів. Гетеролітичне розщеплення молекули I_2 під дією полярних молекул води і присутність в розчині іодид іонів забезпечує суттєве збільшення розчинності йоду за рахунок утворення координаційної сполуки $K[I^+I_2]$ калій дийодододату(I), де іон I^+ , що утворився при гетеролітичному розпаді I_2 , виступає як центральний атом комплексоутворювач, а іони I^- - лігандами:



або

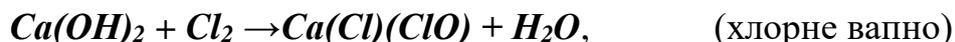


Збільшення температури води до 70-80°C призводить до дисмутації $HClO$ та іонів ClO^- , що призводить до утворення оксосполук Cl(V):



Рівновагу дисмутації хлору у водних розчинах можна змістити праворуч за рахунок збільшення рН.

Відповідно при дії хлору на ефективно захоложені (5-20°C) розчини, КОН, NaOH, Ca(OH)₂ реалізуються наступні процеси:

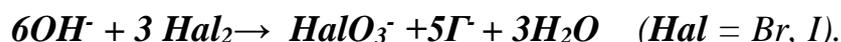


Розчинення в гарячих розчинах лугів (70-80°C) призводить до утворення хлоридів та хлоратів:



На відміну від Cl_2 розчинення Br_2 та I_2 у холодних розчинах лугу відбувається за іншим механізмом. Збільшення розміру атомів галогену та аніону GO^- призводить до зростання швидкості дисмутації іонів BrO^- та IO^- у порівнянні з ClO^- . В наслідок цього, в розчинах іон BrO^- можна виявити тільки при температурах нижче 0°C, а швидкість дисмутації іону IO^- є значною при будь-яких досяжних температурах, тому в розчинах він не існує.

Таким чином, дисмутації бромату та йодату в лужних розчинах навіть за стандартної температури (25°C) відбувається з утворенням бромат- та содат-іонів:



Інші хімічні властивості Hal_2

При взаємодії з неметалами і металами зв'язок в молекулах Hal_2 найчастіше руйнується за гомолітичним механізмом (рівноцінний розрив

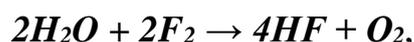
зв'язку з утворенням двох радикалів). Цьому сприяє нагрівання, опромінювання та каталізатори. Основні хімічні властивості Hal_2 наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

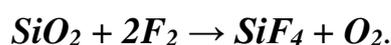
Основні хімічні властивості Hal_2

Неметаллы	Фтор	Хлор	Бром	Иод
He, Ne, Ar	Не взаємодіють			
Kr, Xe	ЭF_n , n = 2,4,6.	Не взаємодіють		
O ₂	F ₂ O ₂ (в електр. розряді)	Не взаємодіють		
S	SF ₆ , S ₂ F ₁₀	S ₂ Cl ₂ , SCl ₂ , SCl ₄	S ₂ Br ₂	Не реагує
N ₂	Не взаємодіють			
P	PX ₃ або PX ₅			PI ₃ , P ₂ I ₄
H ₂	З вибухом ув темряві	З вибухом на денному світлі ($h\nu$)	реагує понад 200°C; Pt-каталізатор	Практично не реагує безпосередньо. Рівновага $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ зміщена ліворуч
Метали	Загораються		Реагують при нагріванні.	

За хімічними властивостями галогени – найактивніші неметали. При цьому найбільш активним є F₂. Він взаємодіє безпосередньо з більшістю елементами елементів ПС, крім He, Ne, Ar. В атмосфері фтора згорають вода:



і скловата:



У випадку, якщо елемент здатен утворювати декілька ступенів окиснення, то, зазвичай утворюються фториди вищих ступеней окиснення відповідного Елемента. (SF₆, VF₅, XeF₆ тощо).

Зі фтором безпосередньо не реагують, крім зазначених інертних газів, також азот, кисень, алмаз, оксиди карбону(II) й карбону(IV).

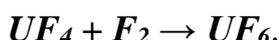
Непрямим шляхом отримано нітроген(III) фторид NF₃ і оксиген фториди O₂F₂ і OF₂, в яких кисень має незвичайні ступеня окиснення +1 і +2.

При взаємодії фтору з вуглеводнями відбувається їх деструкція, що супроводжується отриманням фторвуглеводнів різного складу.

Фтор енергійно реагує з більшістю металів, утворюючи фториди. При взаємодії з фтором лужні й лужноземельні метали спалахують на холод, Sn, Ti, Bi, Mo, W – при незначному нагріванні, Hg, Pb, U, V – при кімнатній температурі, Pt – при температурі червоного розжарювання, Fe, Si, Al, Ni, Zn

– на холоді з фтором не взаємодіють, так як на їх поверхні утворюється захисний шар фториду. При невеликому нагріванні (100-250°C) фтор реагує з сріблом (Ag), ванадієм (V), ренієм (Re) і осмієм (Os). Зі золотом (Au), титаном (Ti), ніобієм (Nb), хромом (Cr) і деякими іншими металами реакція за участю фтору починає протікати при температурі вище 300-350°C. З тими металами, фториди яких нелеткі (алюміній (Al) залізо (Fe), мідь (Cu) тощо), Фтор з помітною швидкістю реагує при температурі понад 400-500°C.

Деякі вищі фториди металів, наприклад, гексафторид урану UF_6 , отримують діючи фтором або таким фторуєчим агентом, як BrF_3 , на нижчі галогеніди, наприклад:



При взаємодії фтору на холоді з основними оксидами утворюються, як правило, фториди і кисень. Кислотні оксиди або приєднують фтор, або заміщають кисень на фтор.

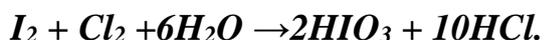
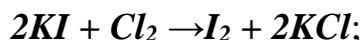
При нагріванні карбон(II) оксид приєднує фтор, оксиди Нітрогену NO і NO_2 приєднують фтор за кімнатної температури. Скло реагує зі фтором дуже повільно, проте в присутності води реакція прискорюється.

Фтор енергійно реагує з органічними сполуками, вступаючи в реакції приєднання і заміщення, утворюючи фторорганічні сполуки.

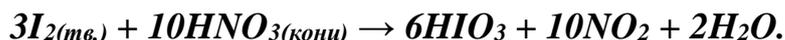
Синтезовано також велику кількість різних фторорганічних сполук, зокрема й відомий тефлон – матеріал, що являє собою полімер тетрафторетилену.

Від фтору до йоду окисні властивості галогенів зменшуються, а відновні зростають.

Так при пропусканні газоподібного хлору в розчин KI з'являється характерне забарвлення йоду, яке при подальшому пропусканні хлору зникає. Останнє свідчить про окиснення йоду хлором:



Відновні властивості йоду добре демонструють продукти його взаємодії з концентрованою нітратною кислотою:



1.4 Сполуки галогенів у ступені окиснення «-1».

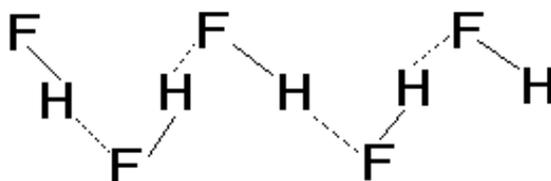
Гідрогенгалогеніди

З Гідрогеном галогени утворюють леткі сполуки, що одержали назву гідрогенгалогенідами, або за традиційною номенклатурою – галогеноводнями: HF , HCl , HBr , HI .

Зв'язок у галогеноводнях ковалентний полярний – спільна електронна пара зміщена до атому Галогену як до більш електронегативного. Міцність зв'язку $H-Hal$ зменшується при переході від HF до HI , оскільки зменшується ступінь перекривання електронних хмар атомів Гідрогену та Галогену, зростає відстань області перекривання електронних хмар від ядра, а також збільшується її екранування внутрішніми електронними шарами. В результаті зменшується енергія зв'язку $H-Hal$ та збільшується його довжина. Зменшення енергії зв'язку $H-Hal$ призводить до підвищення ентальпій утворення та зниженню термічної стійкості сполук. Так, термічна дисоціація HF досяжна лише при дуже високих температурах ($> 3500^\circ C$), а HI помітно розкладається на йод і водень вже при $300^\circ C$.

Молекули $H-Hal$ полярні. Полярність, яка характеризується величиною дипольного моменту, знижується в ряду $HF-HI$. З точки зору теорії ММО ЛКАО полярність молекули $H-Hal$ визначається різницею енергій взаємодіючих $1s$ -атомної орбіталі H та ns -, np -орбіталей атому Hal .

В стандартних умовах гідрогенгалогеніди – газу. Зі збільшенням маси і розміру молекул зростає міжмолекулярна взаємодія й, як наслідок, збільшуються температури плавлення ($T_{пл}$) і кипіння ($T_{кип}$). Проте для HF величини $T_{пл}$ та $T_{кип}$, отримані екстраполяцією в ряду однотипних сполук $HF-HCl-HBr-HI$, є суттєво занижені у порівнянні з експериментально визначеними. Аномально високі температури плавлення і кипіння пояснюються посиленням міжмолекулярної взаємодії за рахунок утворення водневих зв'язків між HF :



Структура твердого HF являє собою зигзагоподібні полімерні ланцюги. В рідкому й газоподібному HF беспесередньо до $60^\circ C$ присутні полімери від $(HF)_2$ до $(HF)_6$.

Для HCl , HBr , HI утворення водневих зв'язків не характерно, за рахунок меншої електронегативності атому Галогену.

В наслідок високої полярності молекул газоподібні $HHal$ добре розчинні у воді, наприклад, в 1 л води при $0^\circ C$ розчиняється до 507 л HCl та 612 л HBr .

Фізичні властивості гідрогенгалогенідів

	Міжатомна відстань $r_e, (\text{Å})$	$E_{зв'язку},$ кДж/моль	$\Delta H_f, ^\circ_{298},$ кДж/моль	Дипольний момент (D)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$
HF	0,92	565	-271	1,91	-83,4	+19,7
HCl	1,28	431	-92	1,03	-114,3	-85,1
HBr	1,41	364	-36	0,79	-86,9	-66,8
HI	1,60	297	+27	0,42	-50,9	-35,4

Кислотні властивості водних розчинів HF-HCl-HBr-HI

Водні розчини **HCl**, **HBr** й **HI** поведуть себе як сильні кислоти. При цьому, в ряду **HCl-HBr-HI** ступінь протолізу, тобто сила кислот, збільшується, що пов'язано зі збільшенням розміру аніону Γ^- і зменшенням енергії гетеролітичного розпаду:



Тобто найсильнішою кислотою в представленому рядові є **HI**.

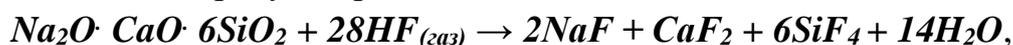
На відміну від інших, **HF** в розведених водних розчинах є кислотою середньої сили ($K_a = 1,58 \cdot 10^{-3}$). Проте, при збільшенні концентрації **HF** понад 1 М сила цієї кислоти збільшується. Така поведінка **HF** пояснюється появою у водному розчині іонів HF_2^- за рахунок утворення водневого зв'язку:



Останнє зміщує рівновагу $HF_{(p-n)} = H^+_{(p-n)} + F^-_{(p-n)}$ праворуч, забезпечуючи збільшення сили електроліту.

Водні розчини **HF**, **HCl**, **HBr**, **HI** мають назви: фторидна, хлоридна, бромідна та іодидна кислоти, відповідно. Кислоти **HF** та **HCl** мають додатково тривіальну назву: **HF** – плавикова кислота, **HCl** – соляна кислота.

Відмінністю гідрогенфториду та плавикової кислоти є здатність руйнувати скло за рахунок реакцій:



тому при роботі з цими сполуками користуються посудом, виконаним з тефлону.

Відновні властивості HF-HCl-HBr-HI

Зі збільшенням розміру і зменшенням енергії іонізації атома Галогену відновні властивості в ряду **HF-HCl-HBr-HI** збільшуються, що наочно демонструється зміною відповідних стандартних окисних потенціалів у водному розчині:

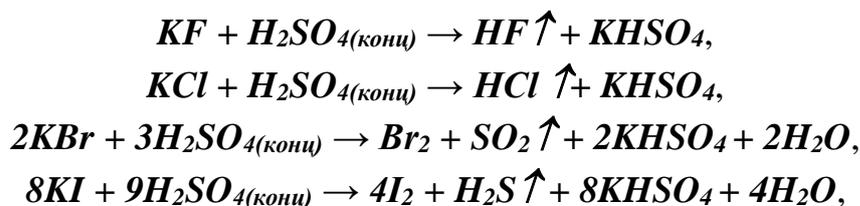
$$E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) = +2,82 \text{ В}$$

$$E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$$

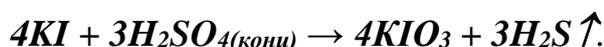
$$E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,06 \text{ В}$$

$$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ В}$$

Наприклад, дією концентрованої сульфатної кислоти на кристалічні фториди та хлориди лужних металів можна одержати відповідні гідрогенгалогеніди, а при подібній дії на броміди та іодиди утворюються продукти окиснення *HBr* та *HI*:



або, з урахуванням подальшого окиснення I_2 :



1.5 Оксигенвмісні сполуки галогенів

1.5.1 Оксиди галогенів

Більшість оксидів галогенів нестійкі і утворюються непрямим шляхом, оскільки галогени з киснем безпосередньо не взаємодіють. Відомі наступні оксиди галогенів (табл. 1.5).

Таблиця 1.5

Оксиди галогенів					
Ступінь окиснення	+1	+4	+5	+6	+7
<i>Cl</i>	Cl_2O	ClO_2	-	Cl_2O_6	Cl_2O_7
<i>Br</i>	Br_2O	BrO_2	-	BrO_3	Br_2O_7
<i>I</i>	-	I_2O_4	I_2O_5	-	I_2O_7

Хлор(I) оксид Cl_2O – жовто-коричневий газ ($t_{\text{пл}} = -116^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 4^\circ\text{C}$). Сполука надзвичайно нестійка й при підвищених температурах вибухає.

Cl_2O добре розчинний у воді (при 0°C 1 об'єм H_2O розчиняє до 200 об'ємів Cl_2O), його водний розчин є слабкою гіпохлоритною (хлорнуватистою) кислотою:



Хлор(I) оксид отримують за рахунок реакції хлору зі свіжоосадженим та висушеним оксидом ртуті(II):



Бром(I) оксид Br_2O за властивостями і методом синтезу схожий на Cl_2O .

Диоксиди ClO_2 и BrO_2 . Диоксид хлору ClO_2 за стандартних умов – жовтий газ ($t_{пл} = -60^\circ C$, $t_{кип} = 10^\circ C$). Це єдиний з оксидів Галогенів, що використовується у промисловості, наприклад, як відбілюючий агент.

ClO_2 є вибухонебезпечним і вибухає від механічного впливу, температури або контакту з відновниками (наприклад гумовою пробкою).

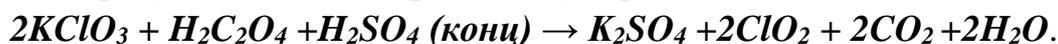
В лужному середовищі ClO_2 дисмутує:



В промисловості ClO_2 одержують за наступною реакцією:



У лабораторних умовах ClO_2 синтезують з $KClO_3$ та вологої щавлевої кислоти в присутності концентрованої сульфатної:



Одержаний ClO_2 розведений CO_2 , що знижує небезпеку самовибуху.

BrO_2 ($t_{пл} = -40^\circ C$) – нестійкий оксид і за температур понад $-40^\circ C$ розкладається:

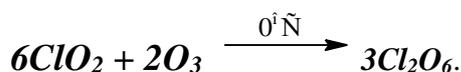


Оксид I_2O_4 – жовта кристалічна речовина побудована з іонів IO^+ і IO_3^- . При нагріванні понад $100^\circ C$ розкладається на I_2 и O_2 .

Хлор(VI) оксид Cl_2O_6 – червона олієподібна речовина рідина ($t_{пл} = 3,5^\circ C$, $t_{кип} = 203^\circ C$), вибухонебезпечна, легко розкладається на ClO_2 и O_2 . В кристалічному стані побудований з іонів ClO_2^+ і ClO_4^- , тобто може сприйматись як змішаний ангідрид кислот $HClO_3$ й $HClO_4$:

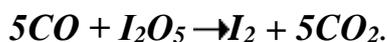


Хлор(VI) оксид одержують при окисненні ClO_2 озоном:



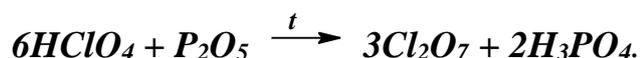
Іод(V) оксид I_2O_5 – біла тверда речовина ($t_{пл} = 300^\circ C$), єдиний термодинамічно стійкий оксид Галогенів. Твердий оксид I_2O_5 складається з молекул O_2IOIO_2 , зв'язаних між собою слабкою міжмолекулярною взаємодією.

Отримують I_2O_5 дегидратацією HIO_3 за $200-250^\circ C$ в тоці сухого повітря. I_2O_5 використовують як окисник у якісному аналізі для відкриття CO :



Хлор(VII) оксид Cl_2O_7 – олієподібна безбарвна ріднина ($t_{пл} = -93^\circ C$, $t_{кип} = 80^\circ C$), вибухонебезпечна. Cl_2O_7 – ангідрид перхлоратної (хлорної)

кислоти $HClO_4$. Його отримують дегідратацією концентрованої перхлоратної кислоти P_2O_5 з обережною перегонкою у вакуумі:



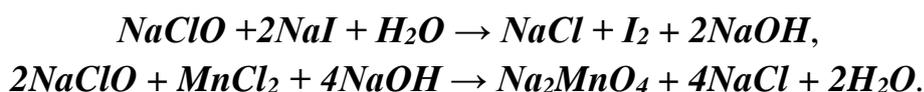
1.5.2 Оксигенвмісні кислоти Хлору та їх солі

Таблиця 1.6

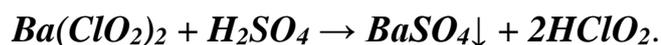
Властивості оксигенвмісних кислот Хлору

Формула	$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
назва	гіпохлоритна (хлорнуватиста)	хлоритна (хлориста)	хлоратна (хлорнувата)	перхлоратна (хлорна)
K_d (25°C)	10^{-7}	10^{-2}	(сильна)	(сильна)
назва солі	гіпохлорит	хлорит	хлорат	перхлорат

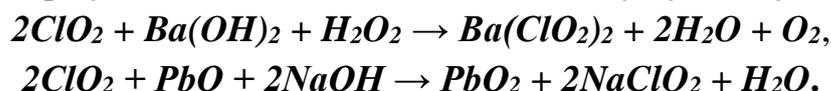
$HClO$ слабка кислота і стійка лише у розведених водних розчинах. Розчини солей цієї кислоти гідролізують і мають лужне середовище. Кислота та її солі є сильними окисниками:



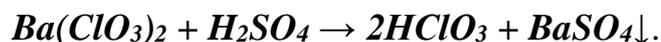
$HClO_2$ кислота середньої сили, водні розчини $HClO_2$ одержують обробкою $Ba(ClO_2)_2$ сульфатною кислотою з подальшим відфільтруванням осаду $BaSO_4$:



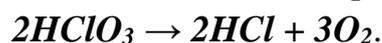
Хлорити одержують м'яким відновленням ClO_2 у лужному середовищі:



$HClO_3$ сильна кислота, одержана в розчинах з концентрацією до 30% мас. Розчин $HClO_3$ одержують за реакцією:

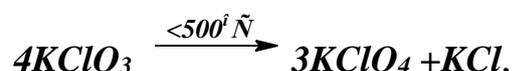


При концентрації розчинів понад 30% $HClO_3$ розкладається з вибухом:

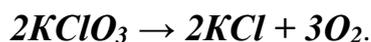


Солі цієї кислоти – хлорати, і зокрема бертолетова сіль $KClO_3$, більш стійкі до нагрівання.

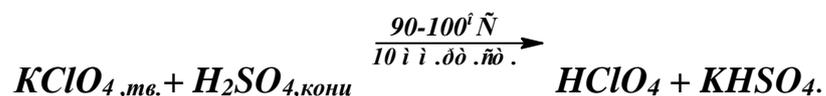
При дуже обережному нагріванні твердого $KClO_3$ до 500°C можливо досягти його дисмутації:



але в присутності відновників каталізаторів, різкому нагріванні або ударові, шлях процесу змінюється і може супроводжуватись вибухом:



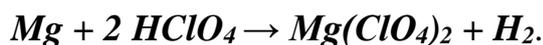
$HClO_4$ – одна з найсильніших неорганічних кислот, отримана в індивідуальному стані нагріванням твердої солі $KClO_4$ з концентрованою H_2SO_4 при зниженому тиску:



$HClO_4$ легко вибухає при контакті з органічними речовинами або при механічному впливі:



Проте окисні властивості перхлоратної кислоти виражені слабо. Наприклад, взаємодія 70%-ої $HClO_4$ з магнієм відбувається за механізмом кислоти-неокисника:



На схемі 1 наведена динаміка зміни сили, термодинамічної стійкості та окисних властивостей оксигенвмісних кислот Хлору.

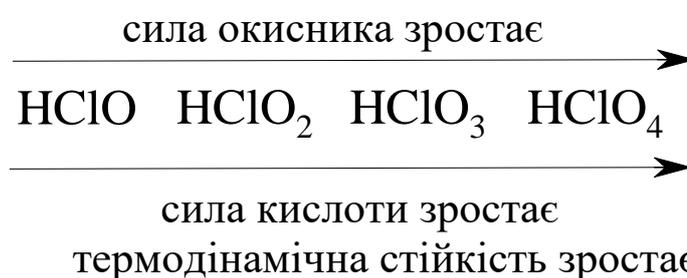
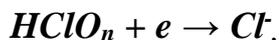
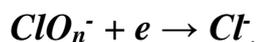


Схема 1. Зміни характеристик оксигенвмісних кислот Хлору

Взагалі, усі оксигенвмісні кислоти та їх солі є окисниками:



або



при цьому співвідношення сили окисника можна представити наступним співвідношенням:



1.6 Питання й завдання з теми «Галогени»

1. Як змінюються неметалічні та металічні властивості галогенів.
2. В чому полягає відмінність електронної будови атома Фтору від атомів інших галогенів? Які особливості хімічної поведінки фтору?
3. Наведіть приклади мінералів, що містять Фтор. Який з них містить більше Фтору (розрахуйте масову частку)? Яка біологічна роль Фтору?
4. Яка форма існування Хлору в природі є найбільш поширеною? Відповідь підтвердить прикладом хлорвмісних мінералів та сполук.
5. Наведіть приклади мінералів, що містять Хлор. Який з них містить більше Хлору (розрахуйте масову частку)? Яка біологічна роль Хлору?
6. Наведіть формули мінералів галіта, сильвініта, карналліта; вкажіть ступінь окиснення Хлору у цих сполуках. Наведіть схеми електронної будови атома Хлору й іону Cl^- , вкажіть можлиість Хлору виявляти інші ступені окиснення.
7. Наведіть формули мінералів бромсильвініта, бромкарналліта; вкажіть ступінь окиснення Броду у цих сполуках. Наведіть схеми електронної будови атома Броду й іону Br^- , вкажіть можлиість Броду виявляти інші ступені окиснення.
8. Опишіть взаємодію фтору з неметалами: воднем, сіркою, фосфором і кремнієм. Визначить масу сірки, що взаємодіє з 112 л фтору (н.у.) й об'єм газоподібного сульфур(VI) фториду. З якими неметалами не взаємодіє за будь-яких умов?
9. За яких умов F_2 взаємодіє з киснем? Які продукти при цьому утворюються? Напишіть рівняння реакцій?
10. Виходячи з будови молекули галогенів та довідкових даних з'ясуйте зміну агрегатного стану галогенів в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ за кімнатної температури? В якому агрегатному стані повинен існувати астат? Підтвердіть це довідковими даними.
11. Відомо, що бром та йод добре розчиняються в неполярних органічних розчинниках (бензол, толуол, тощо) і обмежено розчиняються у воді. Дайте пояснення цієї поведінки виходячи з хімічної теорії розчинів.
12. Вкажіть промислові способи добування галогенів. Який галоген неможна одержати хімічним шляхом?
13. Порівняйте значення стандартних окисно-відновних потенціалів для реакцій: $\text{NaI}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2 \text{NaI}^-$ ($\text{NaI}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Зробіть висновок про закономірності зміни окисної активності NaI_2 та відновної активності NaI^- у водних розчинах.

14. Наведіть приклади добування хлору дією концентрованої хлоридної кислоти на окисники (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , MnO_2). Чи однаковий об'єм Cl_2 виділиться при взаємодії з 1 молем наведених речовин.

15. Чому у хімічних лабораторіях зазвичай використовують не хлор, а хлорну воду? Чому хлорна вода знебарвлює органічні барвники й має знезаражувальну дію?

16. Що називається хлорною водою? Які речовини знаходяться у водному розчині? Як впливає на рівновагу хлорної води: а) підлучнення розчину; б) підкислення розчину; в) збільшення температури? Написати рівняння відповідних реакцій. Як пояснити чому розчинність хлору в насиченому розчині натрій хлориду збільшується? Де використовується ця властивість?

17. Які сполуки Бром та Йод зустрічаються у природі? Як добувають бром, йод у лабораторії та промисловості?

18. З'ясуйте причину немонотонної зміни температур плавлення та кипіння у ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Чим зумовлені аномально високі температури плавлення та кипіння HF ?

19. Порівняйте кислотні властивості водних розчинів гідрогенгалогенів в ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$, а також відновні властивості цих водних розчинів.

20. Які продукти утворюються при взаємодії сухих солей KF , KCl , KBr , KI з концентрованою сульфатною кислотою. Чи можна добути таким способом HBr та HI ?

21. До водного розчину калій броміду додають хлорну воду та органічний розчинник (бензол), суміш струшують. Як змінюється забарвлення бензольного шару. Які речовини знаходяться у водній та органічній фазах?

22. Якісні реакції на іони F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Наведіть приклади нерозчинних солей та реакції їх отримання.

23. Відомо, що Хлор виявляє ступені окиснення від «-1» до «+7». Наведіть приклади хлорвмісних сполук (оксидів, гідроксидів) в яких Хлор має позитивні ступені окиснення.

24. Використовуючи схеми валентних зв'язків поясніть будову аніонів ClO_3^- й ClO_4^- . Який з них повинен бути більш стійкий з точки зору структури?

25. Складіть рівняння реакцій взаємодії з водою наступних сполук: Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 . Вкажіть відносну силу утворених кислот у водному розчині.

26. Хлорнуватиста або гіпохлоритна кислота існує у вигляді двох таутомерних форм:



(перша має перевагу).

Порівняйте геометричну будову. З'ясуйте чому друга форма має більшу схильність до відщеплення атомарного Оксигену (що може пояснити дію хлорної води).

27. З'ясуйте амфотерність іод(I) гідроксиду. Напишіть рівняння електролітичної дисоціації за кислотним та основним механізмами.

28. Наведіть формулу «хлорного вапна», де його застосовують, промисловий спосіб добування.

29. Наведіть довідкові дані, які свідчать про те, що сила кислот у низці $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$ збільшується, а окислювальна здатність зменшується. Поясніть ці закономірності.

30. Використовуючи довідкові дані порівняйте характер зміни сили кислот та її окисно-відновну активність у низках $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$; $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$.

31. Опишіть хімічний зв'язок та геометричну будову молекул Cl_2O , ClO_2 . Яка їх реакційна здатність виходячи з будови молекулі? Напишіть реакції взаємодії відповідних оксидів з водою та розчинами лугів.

32. Наведіть дані про те, що сила і окисні властивості кислот у низці $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$ зменшуються. Поясніть цю закономірність.

33. Проаналізуйте окисно-відновні властивості хлоратів, броматів та іодатів. Як впливає рН середовища на окисні властивості відповідних сполук

34. За методом валентних зв'язків опишіть геометричну будову оксигенвмісних кислот хлору. Як змінюється окисна дія та стійкість кислот при збільшенні ступеня окиснення Хлору. Підтвердить це довідковими даними.

35. Складіть рівняння реакцій прожарювання відповідних речовин:

- а) калій гіпоброміт; б) кальцій гіпохлорит;
в) барій хлорит; г) калій хлорат;

З'ясуйте чому в результаті реакції не утворюється вільний галоген.

36. Відомо, що стійкість оксигенвмісних кислот галогенів в однаковій ступені окиснення зростає по групі періодичної системи зверху вниз. Підвередить цей висновок довідковими даними для галогенів у ступені окиснення «+5».

37. Суміш калій хлората з цукром спалахує від краплі концентрованої сульфатної кислоти. Поясніть цей процес, напишіть рівняння реакцій цього процесу, що відбувається за стадіями.

38. З'ясуйте тривіальні назви та дайте назви за сучасною номенклатурою наступних сполук:



39. Що таке «жавелева вода» та «лаборраків розчин»? Які окисні чи відновні властивості їм притаманні?

40. За нагрівання натрій гіпоброміту утворюється бромід і бромат натрію. Напишіть рівняння реакції, визначте її тип.

41. Суміш 1 об'єму концентрованої нітратної кислоти та 3 об'ємів хлоридної кислоти називають «царською водкою». Який механізм її дії та чому вона має таку назву?

42. Як відомо періодатна кислота існує у формі H_5IO_6 (атом Іоду оточує 6 атомів Оксигену). Чому аналогічні форми не існують для Брому та Хлору?

43. Чи можна отримати сполуки Cl_2O , Cl_2O_7 , I_2O синтезом з простих речовин? Дати мотивовану відповідь.

44. Чому перхлоратну кислоту вважають найсильнішою кислотою? Чому константа і ступінь її дисоціації у довідниках відсутні? Напишіть формулу цієї кислоти, поясніть хімічний зв'язок у молекулі і її будова. Як отримують цю кислоту?

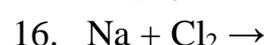
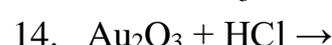
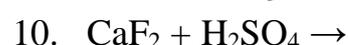
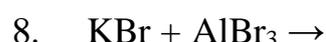
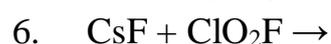
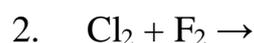
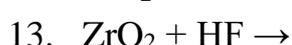
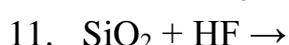
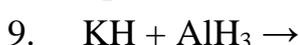
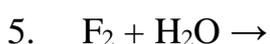
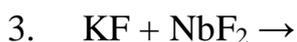
45. Поясніть, як і чому змінюється здатність солей гідролізувати у рядах NaClO – NaClO_2 – NaClO_3 – NaClO_4 і NaClO – NaBrO – NaIO . Для тих солей, що піддаються гідролізу, напишіть рівняння реакцій гідролізу у молекулярному та іонному вигляді.

46. Описати будову молекул ClF , ClF_3 та ClF_5 , використовуючи уявлення про гіпервалентні зв'язки.

47. Охарактеризуйте вторинну періодичність зміни хімічних властивостей галогенів. У чому її сутність?

48. Чому йод погано розчиняється у воді, але добре розчиняється у розчині KI ? Яка хімічна природа KI_3 ? Яку будову та назву має іон I_3^- ?

Закінчити рівняння реакції 1-5. Для реакції іонного обміну складіть молекулярні та іонні рівняння, для окисно-відновних реакцій наведіть електронний баланс, вкажіть окисник та відновник:



- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 19. $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | 20. $\text{PbO}_2 + \text{HCl}_{\text{розвед.}} \rightarrow$ |
| 21. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HCl}_{\text{конц.}} \rightarrow$ | 22. $\text{CuSO}_4 + \text{KI} \rightarrow$ |
| 23. $\text{NaBiO}_3 + \text{HCl}_{\text{розвед.}} \rightarrow$ | 24. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KBrO}_3 \rightarrow$ |
| 25. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{KI} \rightarrow$ | 26. $\text{MnO}_2 + \text{HCl}_{\text{конц.}} \rightarrow$ |
| 27. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow$ | 28. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KIO}_4 \rightarrow$ |
| 29. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}_{\text{конц.}} \rightarrow$ | 30. $\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 31. $\text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 32. $\text{BBr}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 33. $\text{I}_2 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ | 34. $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| 35. $\text{BrF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 36. $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 37. $\text{PbO} + \text{ClO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 38. $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 39. $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 40. $\text{KIO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 41. $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 42. $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 43. $\text{ClF}_3 + \text{OF}_2 \rightarrow$ | 44. $\text{IF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 45. $\text{ClO}_3\text{F} + \text{NaOH} \rightarrow$ | 46. $\text{ClO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 47. $\text{ClO}_2\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 48. $\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 49. $\text{PI}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 50. $\text{SO}_2 + \text{HClO} \rightarrow$ |
| 51. $\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow$ | 52. $\text{Al} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 53. $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 54. $\text{CaOCl}_2 + \text{HCl}_{\text{розвед.}} \rightarrow$ |
| 55. $\text{BrF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 56. $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| 57. $\text{NaClO} + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 58. $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{(конц.)}} \rightarrow$ |

Складіть рівняння реакцій в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

- | | |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{Br}_2 + \text{ClO}_3^- \rightarrow$ | 2. $\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Mg} \rightarrow$ |
| 3. $\text{BrO}^- + [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow$ | 4. $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow$ |
| 5. $\text{BrO}^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 6. $\text{I}_2 + \text{ClO}_3^- \rightarrow$ |
| 7. $\text{Br}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow$ | 8. $\text{IO}_3^- + \text{SO}_2 \rightarrow$ |
| 9. $\text{BrO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Zn}^0 \rightarrow$ | 10. $\text{IO}_3^-_{\text{(надлишок)}} + \text{SO}_2 \rightarrow$ |
| 11. $\text{ClO}^- + \text{AsO}_3^{3-} \rightarrow$ | 12. $\text{ClO}^- + \text{SO}_3\text{S}^{2-} \rightarrow$ |
| 13. $\text{BrO}_3^- + \text{H}^+ + \text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow$ | 14. $\text{I}_2 + \text{OH}^- + \text{ClO}_3^- \rightarrow$ |
| 15. $\text{ClO}^- + \text{MnO}_4^{2-} \rightarrow$ | |

В завданнях 1–6 напишіть рівняння реакцій, що відповідають перетворенням:

- $\text{NaCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$
- $\text{NaCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 \rightarrow \text{KClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HCl}$
- $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{ClO})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$
- $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl}$
- $\text{NaBr} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \rightarrow \text{HBrO}_3 \rightarrow \text{Br}_2$
- $\text{NaI} \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{HI} \rightarrow \text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2$

1.7 Задачі з теми «Галогени»

1. Визначте густину за воднем, за повітрям і абсолютну густину всіх гідроген галогенідів.
2. Гідроген фторид отримують зі флюориту, що містить 92% CaF_2 . При цьому використовується 96%-а сульфатна кислота ($\rho = 1,96$ г/мл), яку беруть у 40%-му надлишку. Вихід реакції складає 95%. Обчисліть об'єм гідроген фториду (н.у.), що можна отримати зі 100 кг флюориту й об'єм кислоти, що витрачається.
3. За 0°C в 100 г води розчиняється 82,3 г HCl , 221 г HBr і 250 г HI . Визначте масову частку утворюються концентрованих кислот.
4. Встановіть формулу речовини (густина якого за воднем дорівнює 43,5), що містить 81,6% Хлору і 18,4% Оксигену. Опишіть властивості цієї речовини, її отримання і застосування
5. Хлоридну кислоту в промисловості отримують взаємодією водню з хлором і розчиненням хлороводню у воді. Які маси і об'єм H_2 , Cl_2 і H_2O теоретично необхідні для отримання однієї тонни продажної хлоридної кислоти ($\omega = 37\%$, $\rho = 1,19$ г/мл)? Скільки тепла виділяється при цьому на стадії отримання хлороводню і на стадії його розчинення у воді?
6. Багато металів горять в атмосфері хлору. Яка маса алюмінію згоряє у одному літрі Cl_2 , якщо об'єм був виміряний за 20°C и 100 кПа? Яка маса алюміній хлориду при цьому утворюється?
7. Іод утворює з Хлором дві сполуки, масова частка Хлору в яких складає 21,8% й 45,6%. Визначит формули цих сполук.
8. Бромідну кислоту отримують гідролізом фосфор(III) бромиду. Обчисліть масу PBr_3 , необхідну для отримання 100 кг 40%-ї HBr ($\rho = 1,377$ г/мл). Як отримують фосфор(III) бромід для цього процесу?
9. В 1 л пергідролю (30%-й розчин H_2O_2 , $\rho = 1,12$ г/мл) внесли 12,7 г йоду, який повністю про взаємодіяв з H_2O_2 . Визначит якісний і кількісний склад утвореного розчину, вважаючи що густина розчину практично не змінилася.
10. На 10 г заліза подіяли 250 мл 20%-м розчином хлоридної кислоти ($\rho = 1,10$ г/мл). Яка речовина утворилося в розчині та чому дорівнює її маса в чистому вигляді? Який об'єм водню (20°C , 100 кПа) утворився? Яку речовину – залізо або хлоридна кислота було взято в надлишку і чому дорівнює маса надлишку?
11. Яка маса силіцій(IV) оксиду прореагує з розчином плавикової кислоти об'ємом 250 мл з молярною концентрацією 0,1 моль/л.

12. Визначити добові витрати хлору для хлорування води для міста з населенням 1 млн. осіб, якщо вважати, що витрати води на кожного 200 л, а норма витрати хлору $2 \cdot 10^{-4}$ г/л.
13. Розрахувати масу йоду, що виділився в результаті взаємодії надлишку калій йодиду з 300 мл 6%-ного розчину калій перманганату (густина розчину 1,04 г/мл) у присутності сульфатної кислоти.
14. За дії на 42 г бертолетової солі надлишку концентрованої хлоридної кислоти виділився газ жовто-зеленого кольору. Який це газ і чому дорівнює його об'єм після приведення до нормальних умов?
15. Маємо систему $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$. Використовуючи дані про стандартні електродні потенціали поясніть, як будуть поводитися відносно неї наступні іони та речовини: Fe^{2+} , MnO_2 , $Cr_2O_7^{2-}$, Cl_2 , MnO_4^- , Sn^{2+} , H_2SO_3 , Cr^{3+} . Яку роль окисну чи відновну вони реалізують. Написати рівняння відповідних реакцій
16. При взаємодії 200 мл розчину KIO_3 з надлишком KI в сульфатнокислому розчині утворився йод масою 1,27 г. Визначити молярну концентрацію еквіваленту KIO_3
17. У скільки разів необхідно розвести розчин йодатної кислоти, щоб змінити його рН з 2 на 3?
18. Скільки гармів йоду й який об'єм спирту ($\rho = 0,79$ г/мл) необхідно взяти для виготовлення 200 г йодної настойки, яка зостає у медицині й являє собою 10% розчин I_2 у спирті?
19. Розрахуйте об'єм хлору ($20^\circ C$, 102,5 кПа), що теоретично необхідний для взаємодії з 1 л нагрітого 11%-го розчину калій гідроксиду ($\rho = 1,1$ г/мл).
20. Який об'єм розчину концентрованої хлоридної кислоти, яка містить 39% HCl ($\rho = 1,2$ г/мл) теоретично необхідно для взаємодії з 0,1 моль $KMnO_4$? Який об'єм хлору (н.у.) виділиться при цьому?
21. Який об'єм хлору (н.у.) треба пропустити через 1 м³ розчину з масовою часткою KI 59% ($\rho = 1,71$ г/мл) для виділення всього йоду з розчину? Який об'єм хлору (н.у.) витратиться додаткова для окиснення йоду до HI_2 ?
22. Скільки грамів хлорної води необхідно для окиснення 3,9 г $SnCl_2$ у $SnCl_4$, якщо в 100 г води за $20^\circ C$ розчиняється 0,73 г Cl_2 ?
23. Який об'єм хлору ($40^\circ C$, 98 кПа) утворюється за взаємодії концентрованої хлоридної кислоти з 10 г MnO_2 , якщо манган(IV) оксид прореагував на 50%?
24. Який об'єм 30%-го розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,15$ г/мл) необхідний для приготування 250 мл розчину HCl з солярною концентрацією еквівалента 0,2 моль/л й який об'єм води необхідно додати?

25. Який об'єм газоподібного хлороводню (н.у.) необхідно пропустити крізь 0,1 л розчину калій перманганату з молярною концентрацією 0,2 моль/л для повного знебарвлення розчину? Який об'єм 35%-ої хлоридної кислоти ($\rho = 1,175$ г/мл) необхідний для досягнення цієї ж мети?
26. Скільки грамів $K_2Cr_2O_7$ та який об'єм концентрованого розчину хлоридної кислоти з $\omega=39\%$ ($\rho = 1,2$ г/мл) треба взяти, щоб за допомогою утвореного хлору окиснити 0,1 моль ферум(II) хлориду?
27. Яка маса бромоводню витрачається на взаємодію з 1 л 14%-го розчину натрій карбонату ($\rho = 1,15$ г/мл)? Який об'єм CO_2 (н.у.) виділяється при цьому?
28. Скільки літрів 0,25 н. розчину $K_2Cr_2O_7$ треба додати до підкисленого сульфатною кислотою розчину KI для утворення 0,1 моля вільного йоду?
29. Який об'єм розчину йоду з молярною концентрацією еквівалента 0,16 моль/л можна відновити при додаванні 40 мл розчину сульфатної кислоти, що містить 4% SO_2 ($\rho = 1,02$ г/мл).
30. У 100 мл 60%-го розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,37$ г/мл) внесли 25,4 г йода, який повністю прореагував з утворенням нітроген(II) оксиду. Визначить склад утвореного розчину.
31. Для отримання хлорного вапна заготовили 100 кг гашеного вапна. Який об'єм хлору (н.у.) буде теоретично потрібний для перетворення його у хлорне вапно і яка маса хлорного вапна буде отримана?
32. У результаті взаємодії 100 г хлоратної кислоти з надлишком хлоридної кислоти утворилося 15,9 л Cl_2 (н.у.). Визначить масову частку $HClO_3$ у розчині.
33. Який об'єм розчину HI з молярною концентрацією 0,5 моль/л необхідний для окиснення 40 мл 8%-го розчину HI ($\rho = 1,06$ г/мл) й яка маса I_2 при цьому утвориться?
34. Який об'єм 9%-го розчину $KBrO_3$ ($\rho = 1,05$ г/мл) необхідний для окиснення у сульфатнокислому розчині 20 мл розчину ферум(II) сульфату ($C_m = 0,5$ моль/л), якщо калій бромат відновлюється до калій бромиду.

2 р-ЕЛЕМЕНТИ VI-A ПІДГРУПИ. ХАЛЬКОГЕНИХ

2.1 Загальна характеристика р-елементів VI-A підгрупи

Елементи VIA підгрупи мають групову назву *халькогени*. Слово «халькоген» походить від двох грецьких слів, «chalcos» – мідь й «genos» – народжений, тобто ті, що народжують мідні руди. Це пов'язано з тим, що більшість мідних руд складаються зі сполук, які містять Оксиген або Сульфур.

До халькогенів відносять п'ять елементів: Оксиген, Сульфур, Селен, Телур та Полоній. Ці елементи відносяться до р-елементів, їх атоми мають зовнішній шар з електронною конфігурацією: ns^2np^4 . У таблиці 1 наведені деякі властивості елементів VI групи. Подібно до інших р-елементів у цій групі спостерігається поступова зміна неметалічних властивостей на металічні при переході від другого до шостого періоду. Оксиген та Сульфур – типові неметали; Селен та Телур – напівпровідники; Полоній має металічні властивості (є дуже радіоактивним).

Таблиця 2.1

Деякі властивості халькогенів

	O	S	Se	Te	Po
Радіус атома, Å	0,66	1,04	1,17	1,37	1,7
Енергія іонізації, eV	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Спорідненість до електрону, eV	1,47	2,08	2,02	2,00	1,35
Електронегативність	3,50	2,6	2,5	2,1	1,76

2.2 Оксиген

2.2.1 Розповсюдження. Загальна характеристика Оксигену

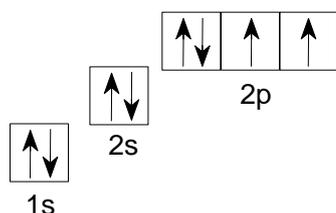
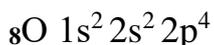
Оксиген – найбільш розповсюджений елемент у природі, його вміст в атмосфері Землі складає 21% (за об'ємом), в земній корі у вигляді сполук його міститься близько 50% (за масою) й в гідросфері 88% (за масою).

Природний Оксиген містить три ізотопа: $^{16}_8\text{O}$ (99,76%), $^{17}_8\text{O}$ (0,04%), $^{18}_8\text{O}$ (0,20%). Штучно також отримано ізотоп ^{14}O , ^{15}O та ^{19}O .

Кисень є необхідним для існування життя на Землі: тварини і рослини споживають кисень в процесі дихання, а рослини виділяють його у процесі фотосинтезу. Жива матерія містить зв'язаний Оксиген у складі рідин організму, а також у складі вуглеводів, жирів, білків. Ґрунти, глини, пісок,

гірські породи складаються з силікатів та інших оксигенвмісних неорганічних сполук, таких як оксиди, гідроксиди, карбонати, тощо.

Атом Оксигену має наступну електронну конфігурацію:



Валентні оболонки розташовані на другому шарі – доволі близько від ядра. Тому ядро сильно притягує до себе електрони. До октета зовнішнього електронного шару не вистачає 2 електрони, які Оксиген намагається прийняти з електронних оболонок інших елементів, вступаючи в реакції в якості окисника.

Оксиген має другу (після Фтору) електронегативність за шкалою Полінга (3,44). Тому в більшості сполук з іншими елементами Оксиген має від’ємну ступінь окиснення. Оксиген другий за силою окисник зі всіх елементів Періодичної системи, тому з цим пов’язана більшість його властивостей.

У вільному стані Оксиген існує у вигляді двох простих модифікацій: кисень (O_2) та озон (O_3).

2.1.2 Кисень

Кисень вперше був отриманий англійським хіміком Джозефом Прістлі 1 серпня 1774 року розкладом меркурій(II) оксиду в герметичному посуді (Прістлі направляв на цю сполуку сонячні промені за допомогою лінзи).

Назву елемента (Oxugene) (фр. *oxugène*), дав А. Лавуазьє (від др.-греч. ὀξύς — «кислий» та γεννάω — «народжую»), тобто «що народжує кислоту».

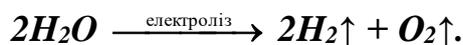
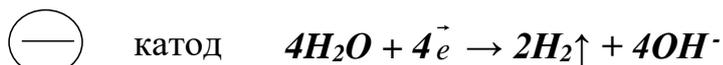
Кисень безколірний газ, трохи важчий за повітря. Кисень погано розчиняється у воді, у 1 л води за 20°C розчиняється 31 мл O_2 . Рідкий кисень – рухлива, світло-блакитна рідина з температурою кипіння -183°C . Твердий кисень – сині кристали, що плавляться за температури $-218,8^\circ\text{C}$.

Оксиген утворює двоатомну молекулу, при утворенні якої виділяється багато енергії (490 кДж/моль) й відповідно стільки ж енергії необхідно витрати для руйнування подвійного зв’язку в молекулі.

Кисень отримують у промисловості та лабораторним шляхом.

У промисловості:

- 1) Ректифікація рідкого повітря.
- 2) Електроліз води або розчинів лугів:



У лабораторії:

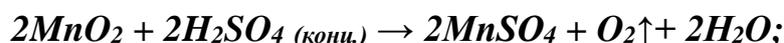
1) Розклад гідроген пероксиду:



2) Термічний розклад солей:



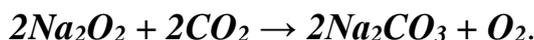
3) Дія концентрованої сульфатної кислоти на манган(IV) оксид:



4) термічний розклад оксидів:

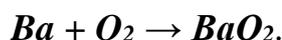
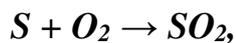


5) отримання з пероксидів металів, цей спосіб використовується на підводних човнах, так як одночасно відбувається поглинання CO_2 :

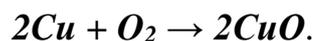
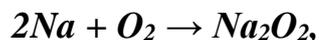


Хімічні властивості кисню

Молекулярний кисень реагує практично зі всіма простими речовинами (металами й неметалами), окрім благородних газів, та є сильним окисником. За кімнатної температури з киснем реагують найбільш активні металів. Найбільш активно з O_2 реагують лужні метали (Li, Na, K) та лужноземельні метали з утворенням пероксидів:



Інші метали та неметали реагують з киснем при нагріванні з утворенням відповідних оксидів:

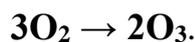


Саме завдяки здатності кисню вступати у реакції окиснення, більшість металів зустрічається у природі у вигляді оксидів, зокрема руд.

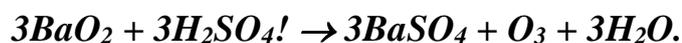
2.1.3 Озон. Озоніди

Озон – за нормальних умов блакитний газ, що має характерний запах. при охолодженні переходить у рідину кольору індиго, в твердому стані являє собою кристали темно-синього (практично чорного) кольору. Озон у великих

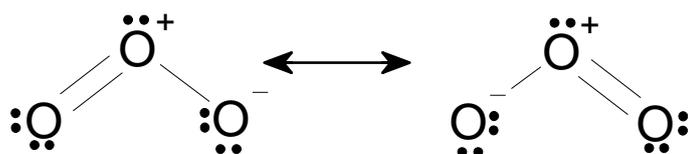
кількостях отруйний. Озон утворюється у верхніх шарах атмосфери під дією ультрафіолетових промінів:



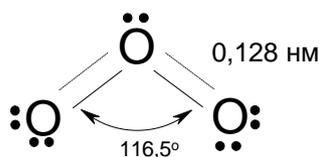
У лабораторії O_3 добувають у так званих озонаторах, робота яких заснована на перетворенні O_2 у O_3 під дією тихого електричного розряду. А також дією концентрованої сульфатної кислоти на барій пероксид:



Озон складається з трьох атомів Оксигену. Молекулу O_3 можна розглядати рівновагу двох мезомерних форм:

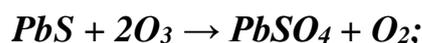
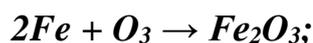
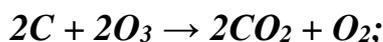


або



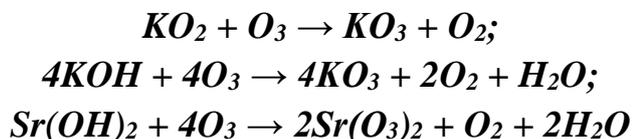
Молекула O_3 діамагнітна, має кутову будову та має невелику полярність ($\mu=0,17 \cdot 10^{-12}$ Кл·м). Довжина зв'язку $\text{O}-\text{O}$ складає 0,128 нм, що є проміжним значенням між довжинами одинарного (0,149 нм) та подвійного (0,127 нм) зв'язків.

Озон дуже сильний окисник. Він окислює усі метали (крім Au, Ir, Pt) до найвищих ступеней окиснення, збільшує ступінь окиснення елементів у оксидах, окислює неметали. В переважній кількості реакцій одним з продуктів є кисень. Наприклад:

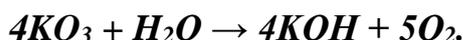


Озоніди – один з видів перекісних сполук, які складаються з позитивних іонів металів та негативних іонів O_3^- . Наявність в іоні O_3^- непарного електрона обумовлює наявність забарвлення у озонідів.

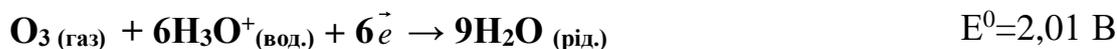
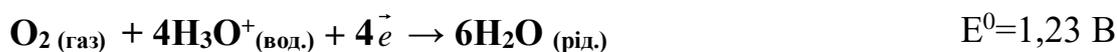
Озоніди поділяються на органічні й неорганічні. До неорганічних озонідів відносять сполуки лужних та лужноземельних металів й амонію. Неорганічні озоніди являють собою червоні або помаранчево-червоні кристалічні сполуки. Вони утворюються при взаємодії озону з супероксидами або гідроксидами відповідних металів:



Озоніди нестійкі та розкладаються при зберіганні. Озоніди подібно до озона є сильними окисниками. У воді вони поступово розкладаються:



Кисень та озон є сильними окисниками.



Значення електродних потенціалів свідчать, що озон є більш сильним окисником ніж кисень.

2.1.4 Сполуки Оксигену у ступені окиснення «-2»

У ступені окиснення «-2» Оксиген утворює оксиди, гідроксиди, солі, оксигенвмістні органічні сполуки, тощо.

Оксид – це бінарна сполука елемента з Оксигеном, в якій Оксиген має ступень окиснення «-2».

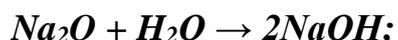
Відповідно до природи елемента у позитивній ступені окиснення характер оксидів у періодах і групах Періодичній системи закономірно змінюється. В періодах зменшується від'ємний ефективний заряд на атомах Оксигену й здійснюється поступовий перехід від основних через амфотерні до кислотних оксидів.

ОКСИДИ		
кислотні	амфотерні	основні
утворюються неметалами або d-елементами у високих ступенях окиснення	утворюються металами з невеликою електро-негативністю; можуть виявляти (в залежності від умов) або кислотні або основні властивості	утворюються металами з низькими ступенями окиснення

До амфотерних оксидів відносять наступні оксиди:

ступінь окиснення	оксид
+2	BeO, ZnO, SnO, PbO,
+3	Al ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃
+4	SnO ₂ , PbO ₂ , MnO ₂ , GeO ₂

Відмінність у властивостях оксидів різного типу виявляється за їх взаємодії з водою:



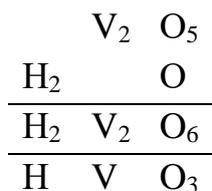
А також за взаємодії оксидів різного типу один з одним.

Основні та кислотні оксиди взаємодіють між собою з утворенням солі.



Na_2O – основний оксид;

V_2O_5 – кислотний оксид, йому відповідає кислота:



тоді отримуємо наступне рівняння:



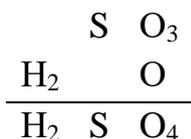
Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють, але можуть взаємодіяти й з кислотами й з лугами:



А при плавленні – з основними та кислотними оксидами, наприклад:



SO_3 – кислотний оксид, йому відповідає кислота:



MnO_2 – амфотерний оксид, при взаємодії з кислотним оксидом виявляє основний характер.

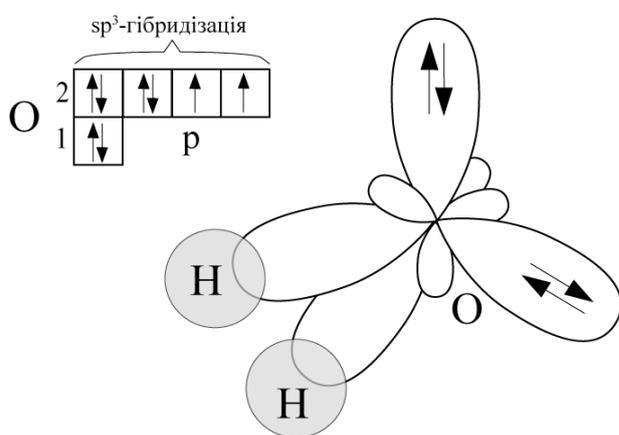
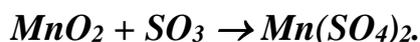


Рис. 2.1 Модель молекули води

Одним з найважливіших оксидів у світі є оксид Гідрогену - вода.

У молекулі H_2O атом Оксигену знаходиться у стані sp^3 -гібридизації.

Гібридні електронні орбіталі неподілених електронних пар не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку. Експериментально було

встановлено, що кут між зв'язками в молекулі H_2O дорівнює $104,5^\circ$, тобто доволі близький к тетраедричному куту.

2.1.5 Сполуки Оксигену у ступені окиснення «-1»

У ступені окиснення «-1» Оксиген утворює пероксосполуки, що характеризуються наявністю структурного фрагмента $-\text{O}-\text{O}-$ пероксид іона.

H_2O_2 – гідроген пероксид або перекис водню, за нормальних умов це рідина, добре розчина у воді. 30%-ий розчин H_2O_2 має назву пергідроль.

Будова молекули H_2O_2 наведена на рис. 1.2

Енергія зв'язку $\text{O}-\text{O}$ (210 кДж/моль) практично у 2 рази менша енергії зв'язку $\text{O}-\text{H}$ (468 кДж/моль).

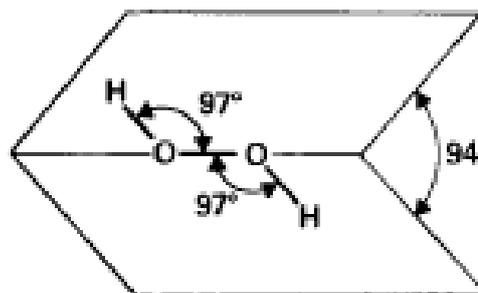


Рис. 2.2 – Будова молекули H_2O_2

Внаслідок несиметричного розподілу зв'язків $\text{O}-\text{H}$ молекула H_2O_2 є сильно полярною ($\mu = 0,7 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Між молекулами гідроген пероксиду виникає міцний водневий зв'язок, який призводить до їх асоціації. Тому за стандартних умов H_2O_2 – рідина (густина 1,44 г/мл) з доволі високою температурою кипіння ($150,2^\circ\text{C}$) й плавлення ($0,41^\circ\text{C}$). H_2O_2 має блідо-блакитний колір. Гідроген пероксид – добрий розчинник; з водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки утворенню нових водневих зв'язків. З розчинів гідроген пероксид виділяється у вигляді нестійкого кристалогідрату $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{плав.}} = -52^\circ\text{C}$).

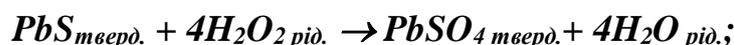
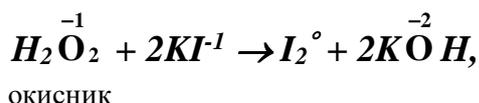
H_2O_2 – нестійка речовина, що розкладається під дією світла:



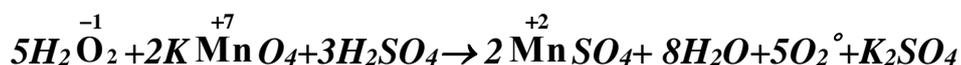
У водних розчинах гідроген пероксид є слабкою кислотою:



Для гідроген пероксиду характерні реакції руйнування угруповання $-\text{O}-\text{O}-$, що можна пояснити перебігом окисно-відновних реакцій. H_2O_2 виявляє окисно відновну двоїстість:



Таким чином реставрують масляні картини, що почорнили.



відновник

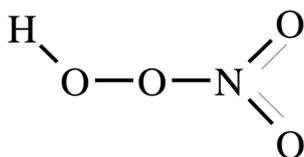
Однак окисні властивості у H_2O_2 виявляються сильніше ніж відновні:

$$E^0_{2\text{O}^-/2\text{O}_2^-} = 1,77 \text{ В} - \text{окисник};$$

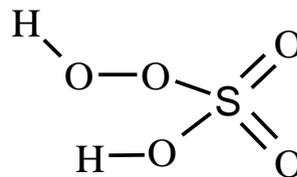
$$E^0_{2\text{O}^-/\text{O}_2} = 0,68 \text{ В} - \text{відновник}.$$

Кислоти, які містять угруповання $-\text{O}-\text{O}-$, мають назву пероксокислот:

При гідролізі цього типу кислот утворюється H_2O_2 .



пероксонітратна кислота



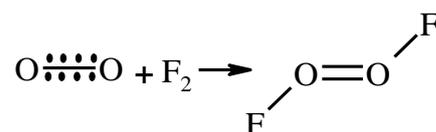
Пероксосульфатна кислота

Історично першим промисловим методом синтезу H_2O_2 був електроліз сульфатної кислоти або розчину амоній сульфату у сульфатній кислоти, в ході якого утворюється пероксодисульфатна кислота, з подальшим гідролізом останньої до пероксиду й сульфатної кислоти.

2.1.6 Сполуки Оксигену у позитивних ступенях окиснення

Позитивні ступені окиснення «+1» і «+2» Оксиген виявляє у сполуках зі Фтором.

O_2F_2 - утворюється за взаємодії простих речовин в електричному розряді:



Ця сполука вкрай нестійка, що визначається малою енергією розриву зв'язку (75 кДж/моль).

OF_2 – оксиген(II) фторид – отримують за швидкого пропускання газоподібного фтору крізь 2% розчин луку:



OF_2 – отруйний газ блідо-жовтого кольору, термічно стійкий, дуже сильний окисник.

Ступінь окиснення «+2» Оксиген виявляє лише при взаємодії зі фтором:



OF_2 – отруйний газ, досить стійкий, сильний окисник.

2.2 Сульфур та його аналоги

2.2.1 Розповсюдження. Загальна характеристика Сульфуру та його аналогів

Сульфур є достатньо розповсюдженими елементом (табл. 2.1). У природі існує чотири ізотопи: ^{32}S (95,084%), ^{33}S (0,74%), ^{34}S (4,16%) та ^{36}S (0,016%). Штучно також було отримано радіоактивні ізотопи ^{31}S й ^{37}S .

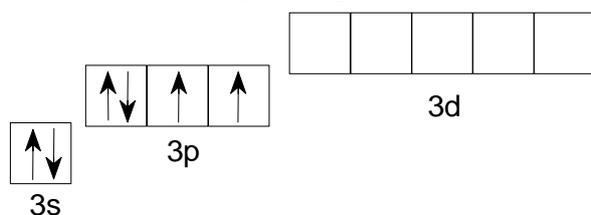
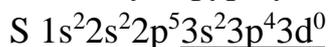
Розповсюдженість у природі халькогенів наведена у табл. 2.1.

Таблиця 2.2

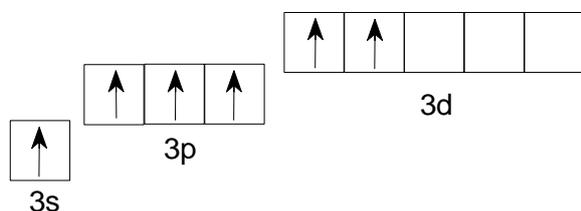
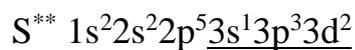
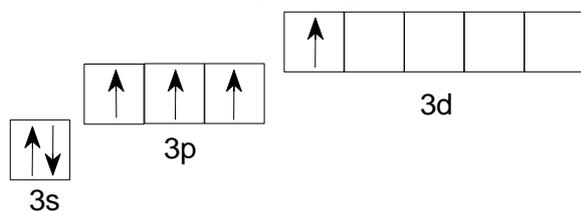
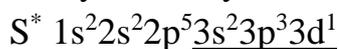
Халькогени у природі

Елемент	Загальний вміст в зем. корі, мол. частки, %	Природні сполуки
S	0,03	Самородна сірка, FeS_2 – пірит, CuFeS_2 – халькопірит, ZnS – цинкова обманка, HgS кіновар, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гіпс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сіль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – гірка сіль
Se	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Розсіяні елементи, містяться у сульфідних рудах
Te	$1,3 \cdot 10^{-7}$	
Po	$2 \cdot 10^{-15}$	Продукт радіоактивного розпаду урану

Атом Сульфура у звичайному стані має наступну конфігурацію:



У збудженому стані відбувається перехід на більш енергетичні рівні



Сульфур – типовий неметалічний елемент. Найбільш стійкі є парні ступені окиснення: «-2», «+4» та «+6». Це пояснюється участю в утворенні хімічного зв'язку двох непарних електронів, а також однієї або двох електронних пар.

2.2.2 Алотронні модифікації Сульфуру та його аналогів

Сульфур суттєво відрізняється від Оксигену здатністю утворювати гомоланцюги. Гомоланцюги Сульфуру мають зигзагоподібну структуру завдяки тому, що в їх утворенні беруть участь електрони взаємно перпендикулярно розташованих р-орбіталей атомів. Найбільш стабільні циклічні молекули S_8 , що мають форму корони. Крім того можливе існування молекул із замкнутими (S_6 , S_4) та відкритими ланцюгами (S_∞) (Рис. 2.1).

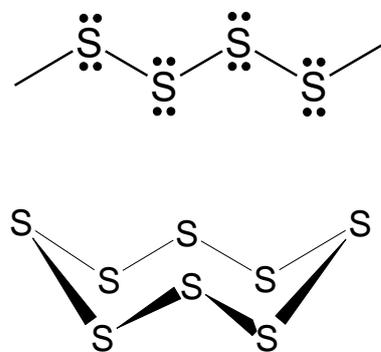


Рис. 2.1 – Будова молекули S_n

На рис. 2.2 наведена зовнішня форма кристалів ромбічної та моноклінної сірки. Ромбічна сірка має жовтий колір, а моноклінна – блідо-жовтий колір.

Пластична сірка складається з нерегулярно розташованих зигзагоподібних ланцюгів S_∞ . Пластична сірка є нестійкою за звичайних умов. Інші нестійкі модифікації побудовані з молекул S_2 (пурпурна), S_6 (помаранчева).

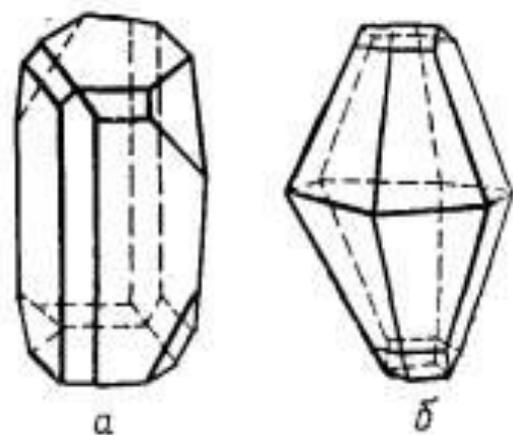


Рис 2.2 – Форма кристалів сірки
а – ромбічна модифікація
б – моноклінна модифікація

Селен крихкий блискучий на зламі чорного кольору. Селен має поліморфні модифікації. Сірий селен (γ -Se) – найбільш стійка модифікація з гексагональною кристалічною решіткою, так званий «металічний селен». Червоний кристалічний селен – три моноклінні модифікації: червоний (α -Se), темно-червоний (β -Se), червоний (γ -Se). Червоний аморфний селен, чорний склоподібний селен. Визначення молекулярної маси селену у розчині вказує на те, що молекула селену складається з 8 атомів та має формулу Se_8 . Пари селену забарвлені у темно-червоний колір. В газовій фазі селен існує у вигляді молекул Se_2 . За

температури більше 1500°C Se₂ дисоціює на атоми. При більш низьких температурах (<900°C) здійснюється рівновага:



Різноманіття алотропних модифікацій селену обумовлено доволі легкою зміною його молекули зі зміною зовнішніх умов. Існує аморфний селен (порошкоподібний, скловидний й колодний), кристалічний, моноклінний (червоний α-Se, темно-червоний β-Se) та кристалічний гексагональний – сірий.

Молекула аморфного селену складається приблизно зі 100 атомів, що утворюють ланцюжки, розташовані на відміну від кристалічного селену хаотично та на великій відстані один від одного. Під дією каталізаторів, наприклад йоду, аморфний селен доволі легко кристалізується.

Скловидний селен являє собою крихку речовину зі скляним блиском й раковистим зломом практично чорного кольору. Такий селен отримують при нагріванні однієї з форм селену з наступним швидким охолодженням. При цьому селен залишається рідким значно нижче точки плавлення й за 50°C набуває консистенції скла.

Кристалічний різновид червоного селену складається циклічних молекул Se₈ подібних до S₈. Кристалічній модифікації існують у вигляді моноклінної та гексагональної форм. Моноклінна форма утворюється з червоного аморфного селену при його кип'ятінні у карбон сульфіді. При повільному випарюванні цієї рідини утворюється червоний моноклінний селен, що може існувати в двох модифікаціях: червоний або помаранчевий α-Se й темно-червоний β-Se.

Сірий селен – напівпровідник, його електропровідність різко зростає (близько 1000 разів) при освітленні. Напівпровідникові властивості також виявляє рідкий селен.

Відомо існування двох форм телуру: кристалічної й аморфної. Перша утворюється при охолодженні парів телуру, друга – відновленням телуратної кислоти сильними відновниками, наприклад гідразинном. Аморфний телур – тонко дисперсний чорний порошок, при нагріванні переходить в кристалічну форму з виділенням тепла.

Кристалічний телур за звичайної температури крихкий й може бути стовчений в порошок. За більш високій температурі стає більш пластичним й навіть схильний до спресування. У порівнянні з кристалічним аморфний телур порівняно легко окислюється киснем повітря.

Пари телуру мають жовто-золотистий колір, складаються переважно з двоатомних молекул Te₂, що за 1800°C дисоціюють на одноатомні молекули.

Стійкі модифікації телуру утворені зігзагоподібними молекулами Te_{∞} . Телур має стійку гексагональну модифікацію.

Полоній являє собою м'який метал сріблясто-білого кольору, за фізичними властивостями схожий на свинець.

В ряду $O - S - Se - Te - Po$ тип стійких молекул змінюється від двоатомного кисню O_2 , потім циклічних S_8 та Se_8 й ланцюгових молекул Se_{∞} та Te_{∞} до металічних кристалів Po .

Селен завдяки своєму проміжному положенню між металами й неметалами, відомий як напівпровідниковий матеріал з характерними особливостями. Гексагональний селен володіє анізотропією електричних властивостей. Його провідність й рухливість вздовж напрямлення ланцюгів атомів в 5 разів більша, ніж в перпендикулярном напрямленні. За звичайної температури селен погано проводить електричний струм, але при $200^{\circ}C$ він стає провідником. Важливою напівпровідниковою властивістю селена є фотопровідність. У темряві селен дуже погано проводить електричний струм, однак при освітленні провідність збільшується приблизно у 1000 разів. Тобто під дією електромагнітного випромінювання відбувається ослаблення зв'язку електрона з атомом і його відокремлення у зовнішній простір й, як наслідок, виникнення електропровідності.

2.2.3 Добування сірки, селена, телура та полонія

Отримання сірки. Сірку добувають головним чином виплавою самородної сірки безпосередньо у місцях її знаходження під землею за методом Фраша. Для цього під землю по трубах нагнітають горяче сжатє повітря та перегріту пару. Розтоплена сірка

Стиснуте повітря
Перегріта пара

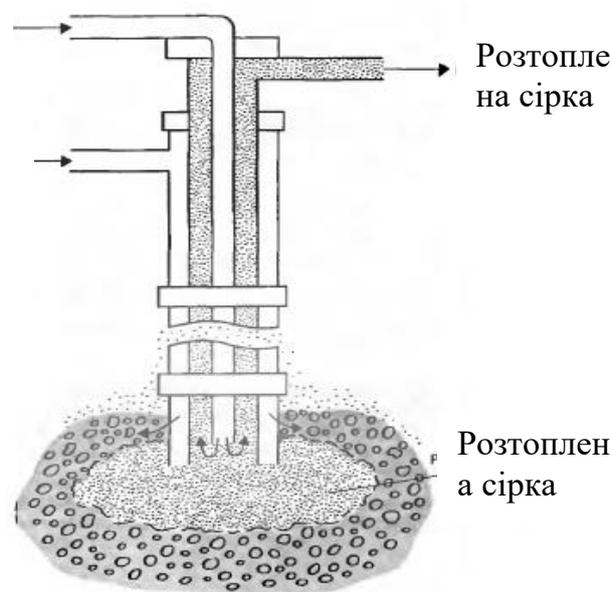


Рис. 2.3. Добування сірки за методом Фраша

разом з водою під тиском піднімається на поверхню, де вона охолоджується та застигає. Добута в такий спосіб сірка має чистоту 99,5% и готова для безпосереднього використання.

Отримання селену. Значну кількість селену отримують зі шламу мідно-електролітичних виробництв, у якому Селен мітиться у вигляді аргентум селеніду. Застосовують декілька способів отримання: окисне випалювання зі сублимацією SeO_2 ; нагрівання шламу з концентрованою сульфатної кислотою, окиснення сполук Селену до SeO_2 з його наступною сублимацією; окисне спікання з содою, конверсія отриманої суміші сполук Селену до сполук Se(IV) та відновлення до елементарного селену дією SO_2 .

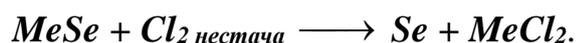
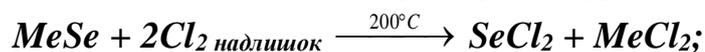
Методи отримання селену поділяються на фізичні й хімічні. Фізичне відокремлення селену від домішок засновано на зміні агрегатного стану речовин внаслідок перетворення в рідкий або газоподібний стан. До фізичних методів відносять: плавлення матеріалів, що містять селен й телур та відокремлення від твердих домішок.

Метод дистиляції заснований на різній пружності парів селена, телура і домішок. Цей метод використовують для отримання високочистого Se й Te .

Сутність хімічних методів полягає в окисненні сполук Селену, що міститься у сировині, до селен(IV) оксиду. Утворений селен(IV) оксид відокремлюється від домішок й відновлюється в хлориднокислому або сульфатнокислому розчині, частіш за все, сполуками Сульфуру(IV) (SO_2 , Na_2SO_3):



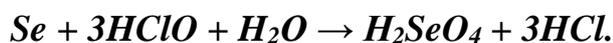
У якості окисника використовують кисень, нітратну кислоту, газоподібний хлор, тощо. Наприклад, при «сухому» хлоруванні:



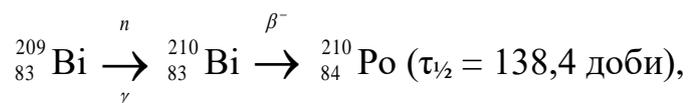
При «мокрому» хлоруванні:



У надлишку хлору за «мокрим» методом утворюються селенатна кислота:

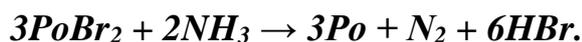


Отримання полонію. Полоній – радіоактивний елемент. Найбільш стабільний ізотоп $^{210}_{84}\text{Po}$. Його отримують в атомних реакторах в результаті бомбардування ядер $^{209}_{83}\text{Bi}$ нейтронами й подальшого β -розпаду:



α -розклад полонію супроводжується виділенням великої кількості енергії, тому полоній та його сполуки розкладають розчинники й сосуди, у яких зберігаються, тому дослідження є небезпечними. Металічний полоній отримують термічним розкладом у вакуумі полоній сульфід (t = 275°C) або

PoO₂ (≈ 500°C) з наступною возгонкою металу. Також його отримують відновленням PoO₂ воднем за температури 200°C або PoBr₂ сухим NH₃:



2.2.4 Хімічні властивості простих речовин

Халькогени у вигляді простих речовин є досить активними, в таблиці 2.2 та на схемі 2.1 наведені деякі хімічні властивості.

Таблиця 2.3

Відношення халькогенів до кисню, води кислот та лугів

Елементи	O ₂	H ₂ O (t°)	HCl	HNO ₃	KOH
S	SO ₂	H ₂ S+H ₂ SO ₃	-	H ₂ SO ₄	K ₂ S+K ₂ SO ₃
Se	SeO ₂	н. р.	-	H ₂ SeO ₄	K ₂ Se+K ₂ SeO ₃
Te	TeO ₂	TeO ₂ + H ₂	-	H ₂ TeO ₄	K ₂ Te+K ₂ TeO ₃
Po	PoO ₂	PoO(OH)+H ₂	PoCl ₂ +H ₂	Po(NO ₃) ₂	-

При нагріванні халькогени у розчинах лугів диспропорціують:

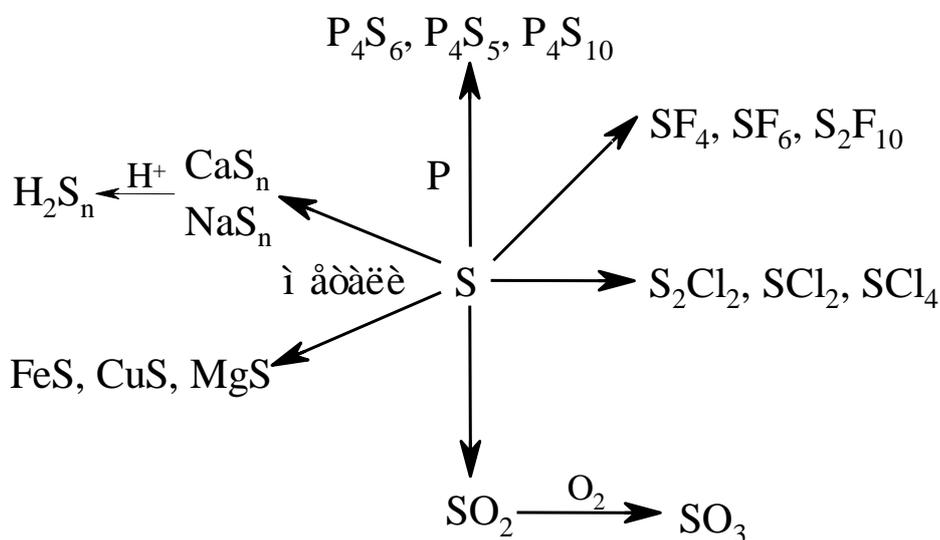


Схема 2.1. Хімічні властивості сірки

2.3 Сполуки халькогенів у ступені окиснення «-2»

У Сульфура, Селена та Телура ступінь окиснення «-2» виявляється у сполуках що називаються відповідно сульфіді, селеніді, телуриди. У цих сполуках виявляється аналогія елементів з Оксигеном. У таблиці 2.3 наведені деякі характеристики сполук з Гідрогеном.

У низці $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ зростає довжина зв'язку й, відповідно, зменшується енергія зв'язку E–H, а стійкість молекули зменшується.

На відміну від оксиду й сульфїду гїдрогену, селенїд й телурид гїдрогену – ендотермічні сполуки ($\Delta G_f^0 > 0$). При нагрїваннї H_2Te легко розкладається, а H_2Po – розкладається вже при отриманнї.

Таблиця 2.4

Порівняльна характеристика сполук халькогенів з Гїдрогеном

	кут	$t_{\text{кип}}^{\circ}, C$	K_d	↓	Кислотні властивості зростають	↓	Відновні властивості зростають	↓	Термічна стійкість зменшується
H_2O	104,5°	100	10^{-16}						
H_2S	92,2°	-60	10^{-7}						
H_2Se	91,1°	-41	10^{-4}						
H_2Te	90°	-2	10^{-3}						

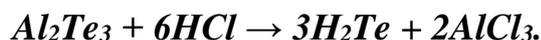
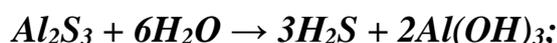
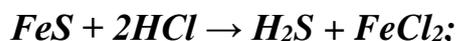
Газоподібні гїдриди халькогенів розчиняють у водї практично однаково. Насичений розчин H_2S за атмосферного тиску має концентрацію 0,1 моль/л. У водних розчинах H_2E поводять себе як слабкі двоосновні кислоти. Сила кислот зростає від Сульфура до Телура завдяки зниженню енергїї зв'язку й полегшенню протолїтичної взаємодїї з водою.

Серед гїдридів халькогенів єдиним термодинамічно стабільним є лише H_2S . Гїдроген сульфїд може бути отриманий з простих речовин за збільшеної температури:



Але H_2Te та H_2Po синтезувати таким чином не можливо, в наслідок їх термодинамічної нестійкості. H_2Te за температури вище 0°С розкладається у вологому повітрї й світлі. H_2Po є ще менш стійким й може бути отриманий лише у слїдових кількостях.

Гїдриди халькогенів легко отримають оброблюючи халькогенїди металів кислотами й водою:

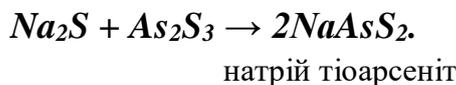


В сполуках зі ступенем окиснення «-2» найбільше за все прослідковується аналогія між Сульфуром та Оксигеном. Оксидам відповідають сульфїди, гїдроксидам – гїдрогенсульфїди, оксигенвмістним кислотам – сульфурвмістні кислоти (тіокислоти). Наприклад:

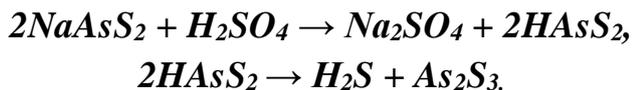
	<i>Na</i>	<i>Bi</i>	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>C</i>
Сульфїд	Na_2S	Bi_2S_3	Sb_2S_3	As_2S_3	CS_2
Оксид	Na_2O	Bi_2O_3	Sb_2O_3	As_2O_3	CO_2
Гїдрогенсульфїд	$NaSH$	$Bi(SH)_3$	$Sb(SH)_3$	H_3AsS_3	H_2CS_3

Гідроксид	<i>NaOH</i>	<i>Bi(OH)₃</i>	<i>Sb(OH)₃</i>	<i>H₃AsO₃</i>	<i>H₂CO₃</i>
Кислотно-основна природа		Основна	Амфотерна		Кислотна

При взаємодії основних та кислотних сульфідів подібно до оксидів утворюються солі (тіосоли):



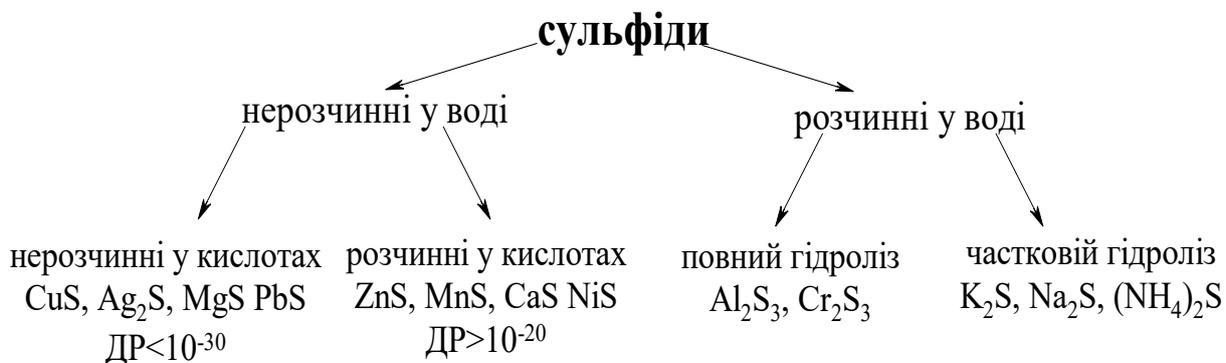
Відповідні тіокислоти нестійкі та необернено розкладаються на H₂S та відповідний сульфід:



Сульфіди мають характерне забарвлення. Слід зазначити, що забарвлення становиться більш інтенсивне зі зростанням атомного номера елемента.

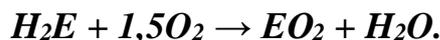
<i>As₂S₃</i> жовтий	<i>ZnS</i> білий	<i>Ga₂S₃</i> жовтий	<i>GeS₂</i> білий
<i>Sb₂S₃</i> помаранчевий	<i>CdS</i> жовтий	<i>In₂S₃</i> жовтий	<i>SnS₂</i> жовтий
<i>Bi₂S₃</i> чорний	<i>HgS</i> чорний	<i>Tl₂S₃</i> чорний	<i>PbS</i> чорний

Відношення сульфідів до води та кислот неокисників



В кислих розчинах H₂S є м'яким відновником. Відновні властивості посилюються від H₀ до H₂Po, про що свідчать значення окисно-відносних потенціалів.

Халькогенгідрогени горять на повітрі з утворенням діоксидів:



Гідроген сульфід та його солі в окисно-відновних реакціях виявляють лише відновні властивості. В залежності від умов реакції можливі продукти, наведені у схемі:

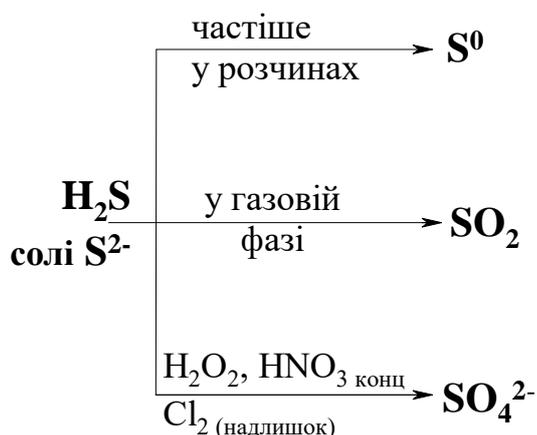
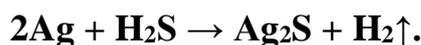


Схема 2.2. Відновні властивості сполук Сульфуру «-2»

Окремо необхідно звернути увагу на реакцію взаємодії срібла з гідроген сульфідом. Вочевидь нижче наведена реакція має суперечити ряду стандартних електрохімічних потенціалів, тому що потенціал $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = +0,8 \text{ В} > 0$, та срібло не може виділяти водень з розчину кислот.



Для пояснення цього процесу необхідно згадати рівняння Нернста у вигляді:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) + 0,058 \cdot \lg[\text{Ag}^+]$$

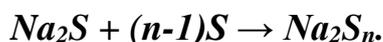
Реакція відбувається за умов що $E < 0$.

При $\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{S}) = 2 \cdot 10^{-50}$, $[\text{Ag}^+] = 1,7 \cdot 10^{-17} \approx 10^{-17}$. Тоді маємо значення електрохімічного потенціалу:

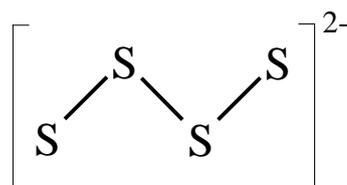
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,8 - 0,058 \cdot 17 = -0,186 \text{ В} < 0.$$

Тобто реакція *можлива*.

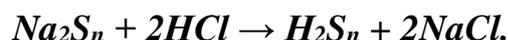
Сульфур має тенденцію до утворення гомо ланцюгів. Це реалізується в персульфідах типу M_2S_n , які отримують за взаємодії сірки з концентрованими розчинами основних сульфідів:



Персульфід-іони S_4^{2-} мають ланцюгову будову:

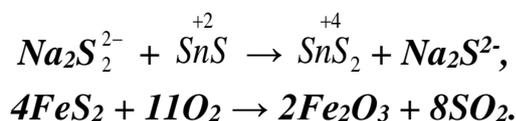


Отримано багаточисельні полісульфіди гідрогену типу H_2S_n ($n=2 \div 23$), що називають сульфанами. Зазвичай це жовтуваті олієподібні рідини. За дії на полісульфіди мінеральних кислот утворюється суміш сульфанів:



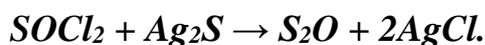
Гідроген персульфід H_2S_2 аналог гідроген пероксиду. Персульфіди доволі часто зустрічаються у природі, наприклад, доволі поширеним є FeS_2 – пірит (ферум(II) персульфід).

Персульфіди подібно до гідроген пероксиду виявляють так звану окисно-відновну амфотерність:

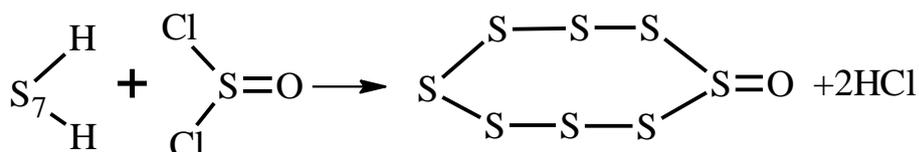


Для Сульфуру відома низка нестабільних оксидів.

S_2O отримують пропусканням пропусканням тіонілхлориду над аргентум(I)



S_8O отримують з H_2S_7 та $SOCl_2$:



або окисненням S_8 трифтороцтовою кислотою.

Ступінь окиснення «+2» мало характерна для Сульфуру. Відомі похідні галіди $S\text{Hal}_2$ або $S_n\text{Hal}_2$. Галіди типу $S_n\text{Hal}_2$. - олієподібні рідини червоно кольору з неприємним запахом. Найбільш стійким є $S_2\text{Hal}_2$. Наприклад, $S_2\text{Cl}_2$ утворюється при хлорванні розтопленої сірки.

2.4 Сполуки халькогенів у ступені окиснення «+4»

Цей ступінь окиснення халькогени виявляють в оксидах, гідроксидах, солях та галогенідах.

Зі збільшенням розміра атома халькогена (E) зростає довжина зв'язку E–O й зростає міжмолекулярна взаємодія: за стандартних умов SO_2 – газ, SeO_2 , TeO_2 , PO_2 – тверді речовини.

SO_2 – безкольоровий прозорий газ з різким задушливим запахом, легко перетворюється на рідину ($t_{\text{плав.}} = -75^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -10^\circ\text{C}$). Рідкий SO_2 іонізуючий розчинник.

Молекула ізоелектрична та має кутову будову $\angle \text{OSO} = 119,5^\circ$; $d(\text{S}—\text{O}) = 143$ нм, кратність зв'язку становить 1,5 (рис. 2.4, а). Наявність неподіленої електронної пари Сульфуру пояснює полярність й високу реакційну здатність молекули SO_2 .

SeO₂ та TeO₂ – тверді речовини, що мають полімерну структуру (рис. 2.4, б)

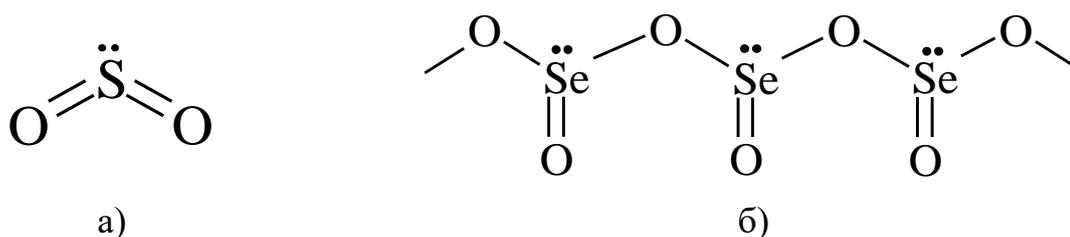
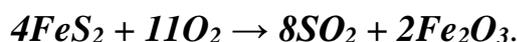


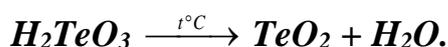
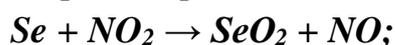
Рис 2.4. Будова молекул сульфур(IV) оксиду та селен(IV) оксиду

Збільшення розмірів атомів у низці S–Se–Te–Po відбивається на будові твердих диоксидів. Кристал сульфур(IV) оксиду містить дискретні молекули SO₂. Твердий селен(IV) оксид побудований з нескінченних ланцюгів, у яких атоми Селену оточені трьома атомами Оксигену у вигляді піраміди (SeO₃) з кінцевими атомами Оксигену. В полімерних модифікаціях α- та β-TeO₂ містяться групи (TeO₄) типу викривлених тригональних біпірамід. TeO₂ й особливо PoO₂ по сутності є іонними сполуками.

Оксиди EO₂ добувають при спалюванні халькогенів у кисні повітря. Сульфур(IV) оксид добувають при нагріванні багатьох сульфідів. Зокрема у промисловості SO₂ отримують спалюванням сірки й випалом сульфідних руд:



Селен(IV) та телур(IV) оксиди добувають шляхом обробки селена та телура горячою нітратною кислотою у вигляді H₂SeO₃ та TeO₂·HNO₃ з подальшим видаленням води та кислоти нагріванням речовин. Або SeO₂ та TeO₂ утворюються при обробці простих речовин NO₂:



Однак, за взаємодії у такий спосіб з сіркою утворюються похідні Сульфур(VI).

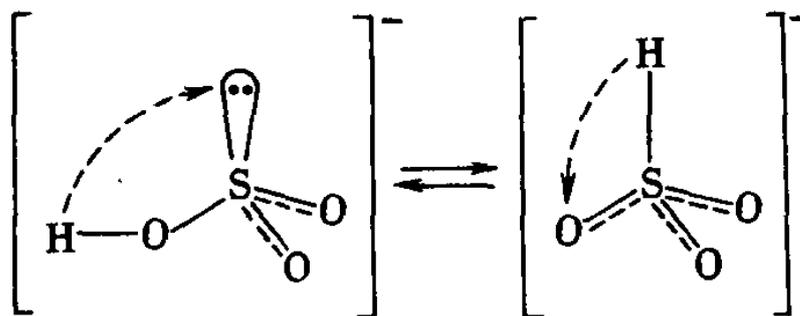
PoO₂ можна отримати слабким нагріванням (250°C) метала на повітрі.

Кислоти халькогенів(IV)

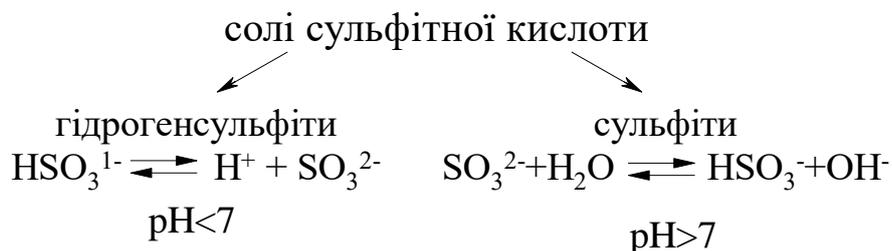
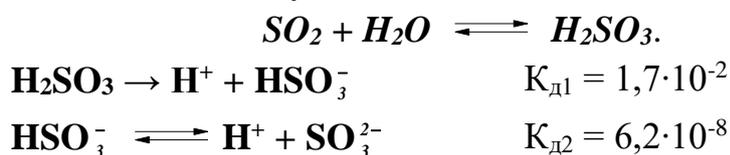
SO₂ – дуже добре розчиняється у воді (36 об'ємів SO₂ в 1 об'ємі води, тобто близь 10% за масою) Водний розчин SO₂ у воді – сульфитна або сірчиста кислота.

Сульфит-іон має структуру тригональної піраміди з атомом Сульфур у вершині. Неподілена пара електронів Сульфур просторово спрямована, тому іон активний донор SO₃²⁻ електронної пари й легко переходить у

тетраедричний іон HSO_3^- й SO_4^{2-} . Іон HSO_3^- існує у вигляді двох ізомерних форм:



Основна маса SO_2 у розчині знаходиться у гідратованій формі $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Розчин має кисле середовище, однак в індивідуальному стані H_2SO_3 не виділена внаслідок її термодинамічної нестійкості. При охолодженні розчинів можна виділити кристалогідрати приблизного складу $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Лише невелика кількість молекул взаємодіє з водою:

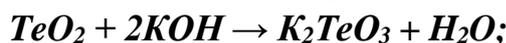


Твердий селен(IV) оксид добре розчиняється у воді, утворюючи селенітну кислоту:



TeO_2 та PoO_2 у воді не розчиняються в наслідок високої енергії кристалічної ґратки.

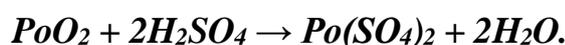
У лужному середовищі утворює TeO_2 телуріти:



TeO_2 також легко розчинюється у розведений хлоридній кислоті:



PoO_2 з лугами взаємодіє лише при стоплені, у реакціях виявляє основні властивості:

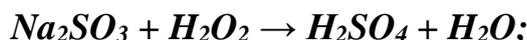


Загальна характеристика оксигенвмісних кислот халькогенів(IV)

	K_d			
H_2SO_3	10^{-2}	↓ Сила кислот зменшуютьс я	↓ Відновні властивості зменшуються	↓ Окислювальні властивості зростають
H_2SeO_3	10^{-3}			
H_2TeO_3	10^{-4}			

Внаслідок нестійкості H_2SO_3 дія кислот на сульфіти супроводжується виділенням SO_2 .

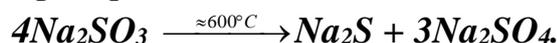
Для SO_2 , H_2SO_3 та її солей характерні відновні властивості:



Внаслідок наявності у H_2SO_3 Сульфуру в проміжній ступені окиснення, також можливе відновлення сульфітної кислоти та її солей:



При нагріванні сульфіти розкладаються:

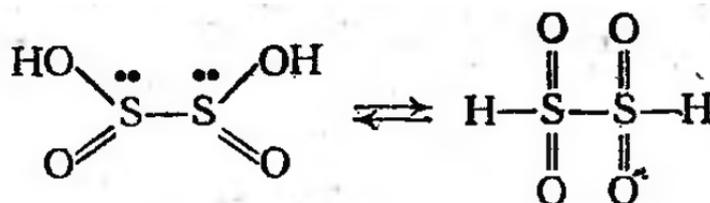


При слабкому нагріванні гідроген сульфідів, вони перетворюються на піросульфіти:



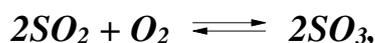
При відновленні сульфідів в кислих розчинах металічним цинком утворюються солі дитіоністої кислоти $H_2S_2O_4$:

$H_2S_2O_4$ – дитіоніста кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$) нестійка, подібно до сульфітної кислоти, існує у двох формах



Натрій дитіоніт є одним з найсильніших окисників. Розчин $Na_2S_2O_4$ активно поглинає кисень. При його окисненні утворюються сульфіти або сульфати.

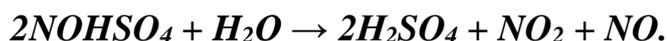
У відсутності води за температури більше $210^\circ C$ сульфур(IV) оксид реагує з нітроген(IV) оксидом з утворенням нітрозилдисульфатної кислоти $(NO)_2S_2O_7$:



У присутності води у реакційній суміші виявлено й $NOHSO_4$:



Нітразилсульфатна кислота розкладається:



Наявність неподіленої електронної пари у молекули SO_2 обумовлює також комплексоутворюючі властивості. SO_2 є нейтральним лігандом в чисельних комплексах з перехідними металами: $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$ й $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SO}_2)]$. Утворення таких координаційних сполук проходить за донорно-акцепторним механізмом, при цьому SO_2 може координуватися до атому металу через атом Сульфуру або через атом Оксигену й діяти як монодентантний або бідентантний (містковий) ліганд.

Селен(IV) оксид менш термодинамічно стійкий ніж SO_2 й TeO_2 . Він легко відновлюється аміаком, гідрaziном, водним розчином SO_2 до червоного селену.

Відновні властивості діоксидів селену й телуру значно менші ніж у сульфур діоксиду.

Полоній(IV) оксид легко розчиняється у гідроген галогенах, утворюючи відповідні солі. В окисно-відновну взаємодію з такими кислотами не вступає.

2.5 Сполуки халькогенів у ступені окиснення «+6»

Цей ступінь окиснення є дуже стійким, він виявляється в оксидах, гідроксидах, солях, деяких галоген ангідридах та у відповідних аніонних сполуках.

Молекула SO_3 існує лише у газовій фазі (рис. 2.5, а) у наслідок того, що для Сульфуру(VI) характерно координаційне число 4. При охолодженні SO_3 полімеризується у вигляді кільцеподібних (рис. 2.5, б) або зигзагоподібних (рис. 2.5, в) структур.

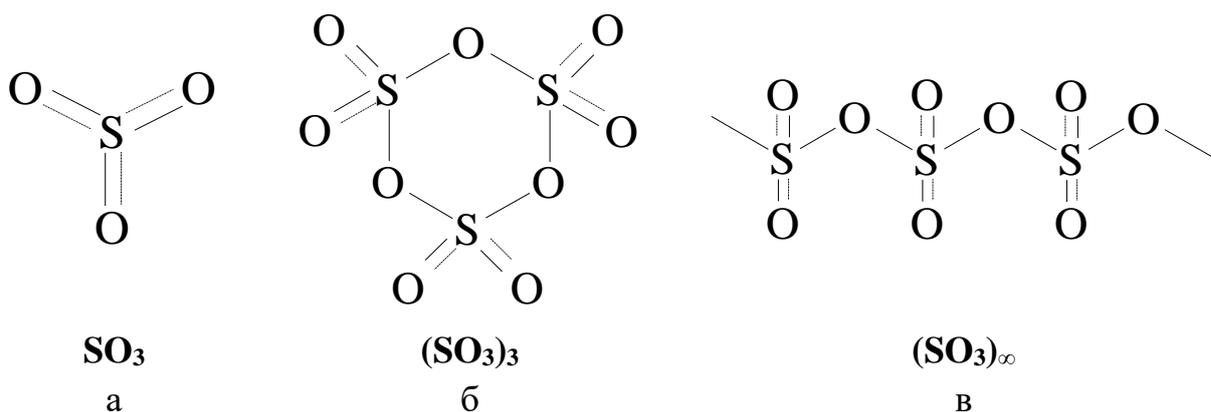


Рис 2.5. Будова молекули сульфур(VI) оксиду

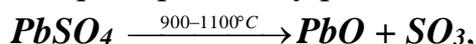
Сульфур(VI) оксид існує у вигляді декількох модифікацій. При конденсації парів SO_3 утворюється літка рідина ($t_{\text{плав.}} = +44,8^\circ\text{C}$), яка складається переважно з циклічних тримірних молекул $(\text{SO}_3)_3$. При охолодженні до $16,8^\circ\text{C}$ вона стає твердою прозорою масою що нагадує лід. Це

так звана кригоподібна модифікація γ -SO₃. При зберіганні вона поступово перетворюється в асбестоподібну модифікацію α -SO₃, що складається зигзагоподібних ланцюгів (SO₃)_∞ різної довжини. Внаслідок неоднорідності складу асбестовидна модифікація не має суворо визначеної температури плавлення.

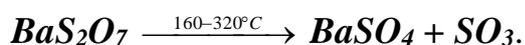
Сульфур(VI) оксид отримують каталітичним окисненням SO₂ за 500°C для подальшого синтезу сульфатної кислоти:



Також SO₃ утворюється при термічному розкладі сульфатів металів:



або дисульфатів:

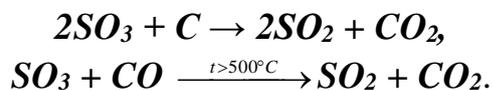


При цьому сульфур(VI) оксид частково дисоціює на SO₂ й O₂.

У лабораторії чистий SO₃ отримують пропускаючи його над P₂O₅. Продукт, що утворюється P₂O₅·SO₃ при нагріванні виділяє чистий SO₃.

Структурові особливості модифікацій SO₃ обумовлюють різноманіття їх фізичних властивостей й хімічної активності.

Сульфур(VI) оксид – одна з найреакційно здатних речовин, виявляє окисні властивості:



Сульфідами металів відновлюється до SO₂ або вільної сірки.

Особливості взаємодії з гідроген галогенідами пов'язані з посиленням відновних властивостей у низці HCl–HBr–HI. Окисні властивості SO₃ посилюються зі зростанням температури. При нагріванні сульфур(VI) оксид з газоподібним гідроген хлоридом утворює хлоросульфатну кислоту. При подальшому зростанні температури відбувається відновлення до SO₂ й утворення вільного хлору. При взаємодії з гідроген бромідом сульфур(VI) оксид вже при 0°C відновлюється до сульфур(IV) оксиду:



У рідкому HI за –51°C миттєво утворюється I₂, а SO₃ відновлюється до H₂S.

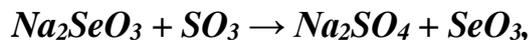
При взаємодії халькогенів(VI) оксидів з водою утворюються відповідні гідроксиди, наприклад:



Селен(VI) оксид речовина білого кольору, відома у вигляд двох модифікацій: скловидної й асбестовидної.

Твердий SeO_3 складається з тетраедрів (SeO_4^{2-}) об'єднаних у циклічні тетрамери ($\text{Se}_4\text{O}_{12}^{8-}$).

SeO_3 отримують дегідратацією селенатної кислоти за 150°C за допомогою фосфор(V) оксиду, з подальшою відгоном SeO_3 у вакуумі, або дією SO_3 на селенати:



Телур(VI) оксид – має дві модифікації. Твердий оксид побудований з октаедрів (TeO_6), що поєднані загальними вершинами у ланцюги.

TeO_3 отримують зневодненням гідроген гесаоксотелурату(VI) за 350°C :



SeO_3 й TeO_3 при нагріванні легко відщеплюють кисень переходячи у диоксиди.

З водою селен(VI) оксид взаємодіє досить енергійно, утворюючи H_2SeO_4 .

Телур(VI) оксид у воді практично не розчиняється, однак взаємодіє з лугами.

Окисні властивості TeO_3 значно слабше ніж у інших оксидів, взаємодія з гідроген хлоридом з утворенням вільного хлору відбувається лише при нагріванні.

2.6 Оксокислоти і солі халькогенів(VI)

Оксокислоти халькогенів(VI) отримують окисненням їх диоксидів або відповідних кислот:



А також окиснення простих речовин сильними окисниками:

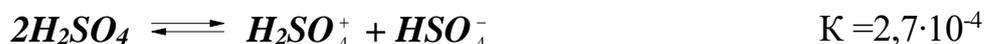


або за реакціями обміну:



H_2SO_4 – сульфатна або сірчана кислота – важка маслоподібна рідина, що замерзає за $10,4^\circ\text{C}$. H_2SO_4 отримують охолодженням концентрованої сульфатної кислоти.

Рідка сульфатна кислота схожа на воду зі всіма особливостями й аномаліями. У сульфатної кислоти також наявна система сильних водневих зв'язків, а також міцний просторовий каркас, також як й у води, аномально великі в'язкість, поверхневий натяг, температури плавлення й кипіння. Діелектрична проникність H_2SO_4 достатньо велика ($\epsilon_{100^\circ\text{C}} = 100$), тому власна дисоціація сульфатної кислоти значна вища ніж у води:



Внаслідок високої полярності зв'язок Н–О легко розривається, при цьому відщеплення протону вимагає меншої енергії ніж у води.

У водних розчинах сульфатна кислота є сильною двоосновною ($K_1 = 1 \cdot 10^3$; $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$). При охолодженні розведеної сульфатної кислоти виділяються кристалогідрати.

Гідратація H_2SO_4 супроводжується утворенням великої кількості теплоти в наслідок утворення гідратів. Тому змішувати концентровану сульфатну кислоту з водою необхідно дуже обережно, додаючи H_2SO_4 тонким струменем у воду, не навпаки.

Концентрована сульфатна кислота поглинає пари води, тому її використовують як осушувач, вона також віднімає воду від органічних речовин, обвуглюючи їх.

У промисловості концентровану кислоту (98%) отримують розчиненням SO_3 у розведеної H_2SO_4 .

Подібно до сульфур(VI) оксиду полімерними можуть бути також сульфат-іони, які побудовані з тетраедричних структурних одиниць SO_4 . При розчиненні SO_3 у H_2SO_4 утворюється ціла низка полісульфатних кислот. Суміш цих кислот густа олієподібна рідина, що парує на повітрі, дістала назви – олеум.

Сульфатна кислота – важливий продукт хімічної промисловості. Існує два методи її промислового добування: контактний та нітрозний.

Сульфатна кислота утворює два типи солей: гідроген сульфати та сульфати. Відношення до води сульфатів наведено на схемі:

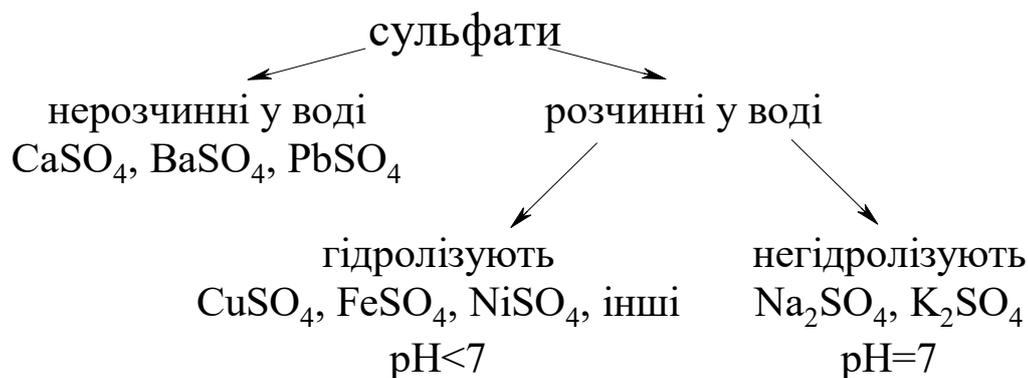
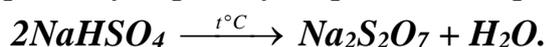


Схема 2.4 – Відношення сульфатів металів до води.

При нагріванні сульфати розкладаються на оксид відповідного металу й SO_3 , за високої температури SO_2 розкладається на SO_2 і O_2 . Як й у випадку інших оксигенвмісних солей, термічна стійкість сульфатів зростає зі зростанням активності металу.

При нагріванні гідрогенсульфатів утворюються піросульфати:



При більш сильному нагріванні відбувається відщеплення SO_3 :



За дії води персульфати переходять назад у гідрогенсульфати.

$H_2S_2O_7$ - дисульфатна (піросульфатна) кислота.

Сульфатна кислота має сильні окисні властивості лише у концентрованому вигляді й при нагріванні. Продуктами її відновлення в залежності від умов реакції може бути SO_2 (у надлишку H_2SO_4), H_2S , S , $S_2O_3^{2-}$, політїонати (у нестачі H_2SO_4).

В залежності від концентрації сульфатна кислота може по різному взаємодіяти з металами різної активності.

H_2SeO_4 –біла кристалічна речовина ($t_{\text{плав.}} = 62,4^\circ\text{C}$). Подібно до H_2SO_4 жадібно поглинає воду, обвуглює органічні речовини. Водний розчин H_2SeO_4 Має назву селенатна кислота. Ця кислота є схожою за структурою й будовою до сульфатної. H_2SeO_4 є сильною ($K_1 = 1 \cdot 10^3$; $K_2 = 2,19 \cdot 10^{-2}$). З розчинів виділяють наступні кристалогідрати: $H_2SeO_4 \cdot H_2O$, $H_2SeO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$.

H_6TeO_6 — біла кристалічна речовина, добре розчина у гарячій воді.

Будова ортотелуратної кислоти відрізняється від будови сульфатної й селенатної кислот. Кристалічна структура твердої H_6TeO_6 побудована з молекул правильної октаедричної форми, що зберігають свою форму й у розчинах .

Телурати не ізоморфні зі сульфатами й селенатами. Телуратна кислота – дуже слабка кислота ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 5,5 \cdot 10^{-11}$), слабкіша за карбонатну кислоту. При взаємодії з лугами H_6TeO_6 утворює: $M[TeO(OH)_5]$, $M_2[TeO_2(OH)_4]$. Отримано також продукти повного заміщення протонів: Ag_6TeO_6 , Na_6TeO_6 .

Селенатна кислота H_2SeO_4 більш сильний окисник ніж сульфатна й ортотелуратна кислоти. Вона розчиняє без нагрівання мідь й навіть золото:



Окиснює іони галогенідів, окрім фторидів, до вільних галогенів, під її дією запалюється клетчатка.

H_6TeO_6 також є сильнішим окисником ніж H_2SO_4 . Найбільш частими продуктами відновлення селенатної й телуратної кислот є прості речовини.

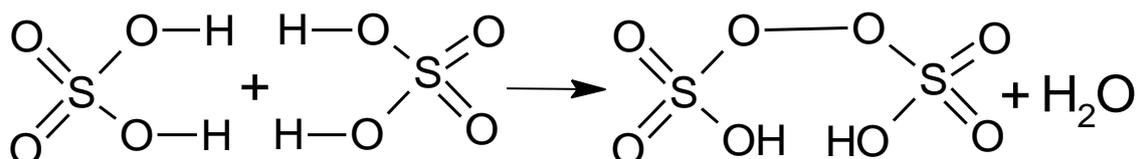
У низці $SO_4^{2-} - SeO_4^{2-} - H_5TeO_6^-$ спостерігається аномалія в послідовності зміни термодинамічної стабільності: H_2SeO_4 й селенати термодинамічно менш стабільні й більш сильні окисники, ніж відповідні сполуки Сульфору(VI) й Телуру(VI).

2.7 Оксигенвмісні полікислоти Сульфуру

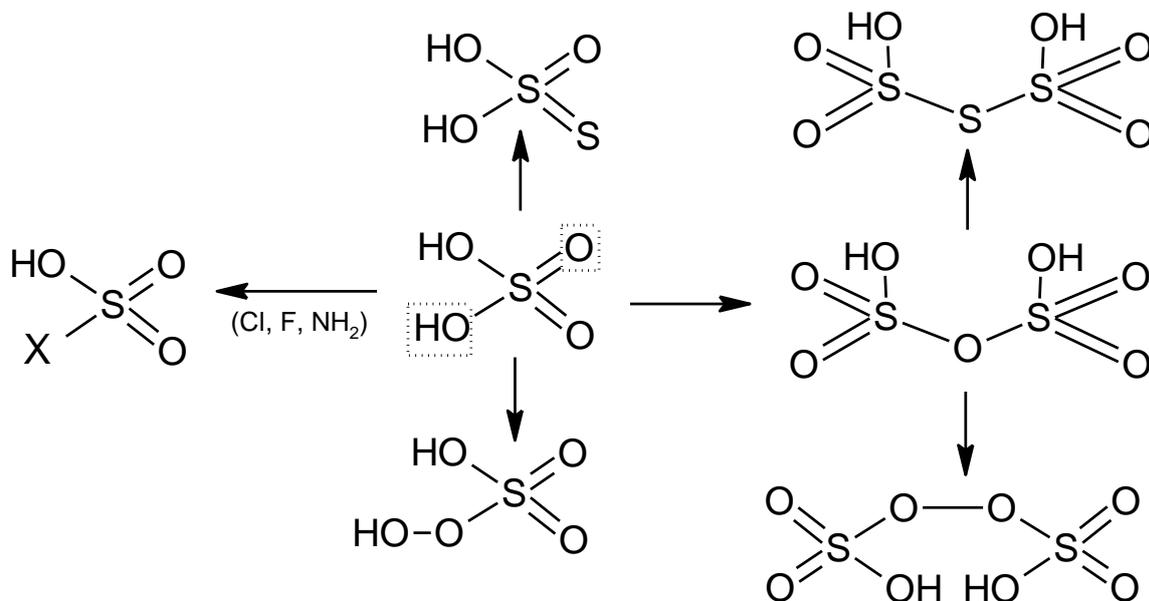
Подібно до сульфур(VI) оксиду, сульфат-іони також можуть утворювати полімерні структури, що побудовані з тетраедричних структурних одиниць SO_4 . При дегідратації сульфатної кислоти або при насиченні водного розчину кислоти сульфур(VI) оксидом:



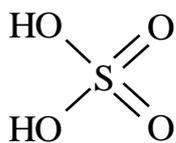
Два тетраедри SO_4^{2-} пов'язані загальним атомом Оксигену у вершинах тетраедру в дисульфатну кислоту $H_2S_2O_7$:



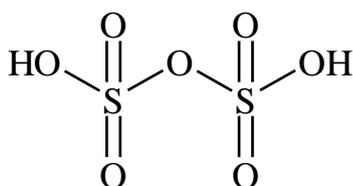
Більшість оксокислот Сульфуру(VI) генетично зручно розглядати як результат заміщення Оксигена або гідроксогруп на ізоелектричні частки.



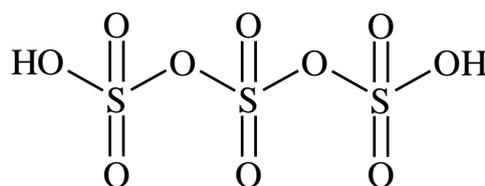
При заміщенні у H_2SO_4 кінцевого атома Оксигена утворюється тіосульфатна кислота. Заміщення місткового атома Оксигена в дисульфатній кислоті на один або ланцюжок атомів Сульфуру призводить до виникнення цілої низки політіонових кислот, а на перексидну групу $O-O$ – пероксодисульфатна кислота. Гідроксильна група $-OH$ в сульфатні кислоті може бути заміщеною на гідроксопероксогрупу $-OOH$ з утворенням пероксомоносульфатної кислоти (кислота Каро), а також на атом галогена або аміногрупу $-NH_2$ з утворенням галогенсульфонової або сульфамінової кислот $((NH_2)(HO)SO_2)$ відповідно.



сульфатна кислота



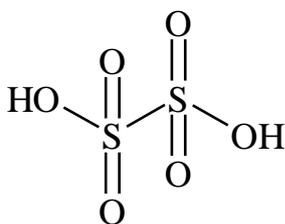
дисульфатна кислота



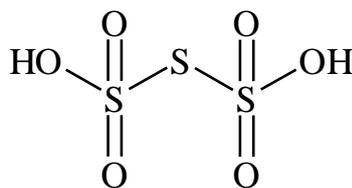
трисульфатна кислота

Під дією води зв'язки S–O–S руйнуються й полісульфатні кислоти перетворюються в сульфати.

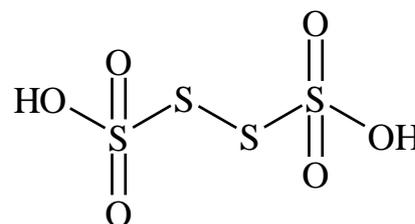
Тетраедричні структурні одиниці у сульфатах можуть об'єднуватися також за допомогою атома або ланцюжку з атомів Сульфуру.



дітіонатна кислота



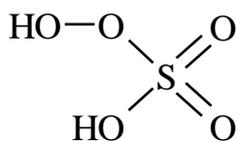
тритіонатна кислота



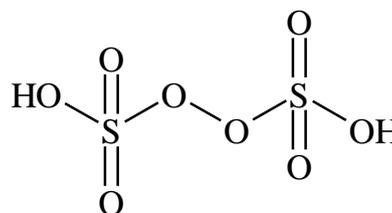
тетратіонатна кислота

Сполуки загальною формулою $H_2S_xO_6$ ($x = 3 \div 6$) називають політіоновими кислотами.

Роль місточка, що поєднує структурні одиниці, може також відігравати пероксид-радикал O_2^{2-} .

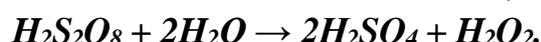


пероксосульфатна кислота



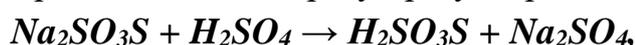
пероксодисульфатна кислота

$H_2S_2O_8$ отримують при електролізі сульфатів або гідрогенсульфатів. Пероксодисульфатна й пероксомоносульфатна кислоти гідролізують з утворення гідроген пероксиду:



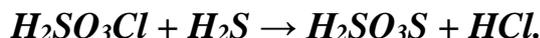
Пероксосульфати дуже сильні окисники.

$H_2S_2O_3$ – тиосульфатна кислота, є сильною ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$) але нестійкою за кімнатної температури, розкладається одразу при утворенні:

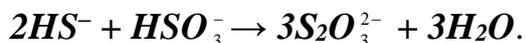




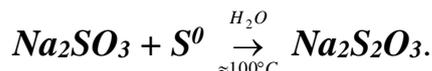
Вільна тіосульфатна кислота отримана при низькотемпературній взаємодії гідроген сульфідіду й хлорсульфонової кислоти:



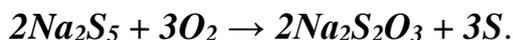
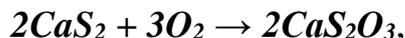
На відміну від кислоти її стійкі солі легко утворюються при взаємодії розчинів сульфатів з H_2S :



Або при нагріванні розчину Na_2SO_3S с порошком сірки:



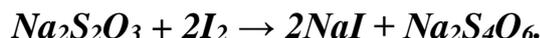
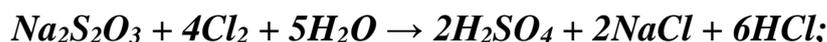
З розчинів натрій тіосульфат виділяється у вигляді кристалогідрату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. В промисловості тіосульфат отримують окисненням натрій дисульфідіду або інших полісульфідів киснем повітря:



За будовою тіосульфат-іон близький до іона SO_4^{2-} : тетраedr (S_2O_3) дещо викривлений внаслідок більшої довжини зв'язку S–S (1,97Å) порівняно зі зв'язком S–O (1,48Å).

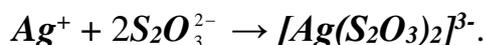
Натрій тіосульфат містить два атоми Сульфуріду з різними ступенями окиснення «+6» «-2». За рахунок цього ця сполука може виявляти як окисні так й відновні властивості.

Взаємодія натрій тіосульфату з хлорною та йодною водою проходить дещо по різному:

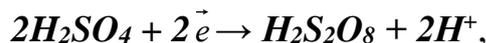


натрій тетратіонат

Тіосульфат-іон – сильний комплексоутворювач. До металів $S_2O_3^{2-}$ координується через атом Сульфуріду:



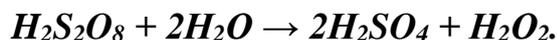
При заміні місткового Оксигену дисульфатної кислоти на пероксиде угруповання утвориться пероксодисульфатна кислота $H_2S_2O_8$. Її синтезують електролізом водного розчину H_2SO_4 :



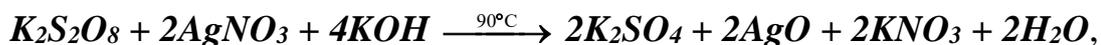
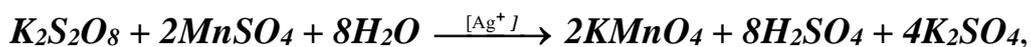
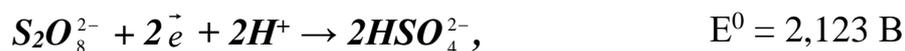
а пероксосульфати – анодним окисненням сульфатів:



Реакція взаємодії пероксодисульфатної кислоти з водою використовують для отримання пероксидіду:

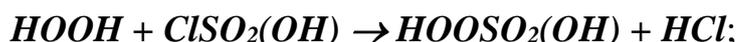


Солі пероксодисульфатної кислоти – сильні окисники:

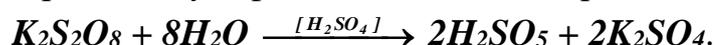


утворюється чорний аргентум оксид, що має будову $Ag^+Ag^{+3}O$.

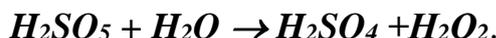
При заміні атома Оксигену в H_2SO_4 на пероксидне угруповання утворюється пероксомоносульфатна кислота H_2SO_5 . Безводну H_2SO_5 отримують за взаємодії хлор сульфатної кислоти з без водним гідроген пероксидом:



А також дією концентрованої сульфатної кислоти на пероксодисульфати:



H_2SO_5 – одноосновна кислота, так як атом Гідрогену пер оксидної групи не дисоціює. H_2SO_5 активно взаємодіє з водою:



В кристалічному вигляді вибухобезпечна. Її солі термічно малостійкі й при нагріванні відщеплюється O_2 .

2.8 Аналітичні (якісні) реакції на іони р-елементів VI-A групи періодичної системи

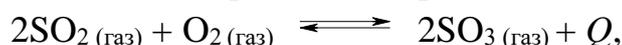
Аніон	Реагент, який додають	Аналітичний ефект
S^{2-}	Ag^+, Pb^{2+}	Чорний осад
	Cd^{2+}	Жовтий осад
	$HCl_{(розб)}, H_2SO_{4(розб)}$	Виділяється H_2S , який виявляється за запахом або за допомогою папірця, змоченого розчином плюмбуму(II)
SO_3^{2-}	Sr^{2+}	Білий осад
	$HCl_{(розб)}, H_2SO_{4(розб)}$	Виділяється SO_2 , який виявляється за запахом або знебарвленням розчину $KMnO_4$
	$S^{2-} (pH < 7)$	Муть, опалісування
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Осад білого кольору, не розчинний в HNO_3 , HCl
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+	Осад білого кольору, який з часом жовтіє, буріє, в решті утворюється чорний осад Ag_2S
	$I_2 (pH < 7)$	Знебарвлення йодної води

2.9 Питання й завдання з теми «Хімія р-елементів VIA групи»

1. Опишіть фізичні властивості кисню. Обчисліть його відносну густину за воднем і повітрям і абсолютну густину (масу одного літра). Наведіть дані про розчинність кисню у воді. У якій воді кисень розчиняється краще: в холодній або гарячій? в прісній або солоній?
2. Чому дорівнює земній кларк Оксигену в атомних і масових відсотках? Наведіть три приклади найбільш поширених природних сполук, що містять Оксиген, і обчисліть в них масову частку цього елемента. В якій сполуці масова частка Оксигену найбільша?
3. Який колообіг зазнає Оксиген у природі? На якому принципі ґрунтується отримання кисню з повітря? Як очищають повітря від парів води і карбон(IV) оксиду при його поділі на азот і кисень?
4. Опишіть застосування кисню в металургії, при отриманні нітратної і сульфатної кислот і в медицині. Наведіть інші приклади застосування кисню. Поясніть роль кисню в житті людини і тварин.
5. У яких хімічних реакціях утворюється озон? Чому неможливо отримання чистого озону ні в озонаторах, ні в хімічних реакціях?
6. Чим є озон по відношенню до кисню? Опишіть утворення хімічних зв'язків у молекулі озону та її будова. Чим відрізняється озон від кисню за фізичними властивостями? Яка його густина за воднем, азотом, повітрям?
7. Поясніть окисні і відбілюючі властивості, дезінфекційну і бактерицидну дію озону.
8. Опишіть будову молекули води і механізм утворення у ній хімічних зв'язків, вкажіть валентний кут і дипольний момент молекули, ефективні заряди атомів Гідрогену і Оксигену.
9. Яку будову має лід і рідка вода? Чому під час плавлення льоду густина не зменшується, а збільшується? При якій температурі вода характеризується максимальною густиною, яке значення має ця особливість води для життя на Землі?
10. Наведіть приклади хімічних реакцій, у яких вода виступає у ролі окисника, відновника, каталізатора або тільки середовища.
11. Які оксиди відносяться до речовин з молекулярною структурою, кристалічної будови, до дальтонідів і бертолідів? Які електрофізичні властивості оксидів змінного складу – бертолідів? відповідь ілюструйте прикладами.
12. Опишіть будову молекули і властивості гідроген пероксиду H_2O_2 , порівнюючи їх з властивостями води. Чим пояснюється необмежена

розчинність H_2O_2 у воді і те, що у безводному вигляді ця речовина саме по собі є хорошим іонізуючим розчинником?

13. Які сполуки називаються пероксидами? Які з елементів утворюють найбільш стабільні пероксиди? Як отримують технічно найбільш важливі пероксиди натрію і барію? Визначте масову частку Оксигену в оксиді й у пероксид натрію.
14. Натрій пероксид поглинає вуглекислий газ з виділенням кисню, що можна використовувати для регенерації кисню у замкнутих приміщеннях. Напишіть рівняння реакції. Обчисліть масу Na_2O_2 , яка потрібна була б для поглинання 100 л CO_2 ? Чи відбувається під час цього повна регенерація кисню?
15. Опишіть будову атома Сульфуру. Які валентності та ступені окиснення можливі для Сульфуру? Чому для Сульфуру характерно утворення ланцюгових хімічних зв'язків? Зобразіть будову молекули циклооктасери.
16. В якому вигляді Сульфур знаходиться у природі, чому дорівнює його кларк? Яка з аллотропних модифікацій являє собою самородну сірку? До складу яких мінералів входить Сульфур? Чи зустрічаються на Землі газоподібні сполуки Сульфуру?
17. Поясніть хімічний зв'язок у молекулі гідроген сульфід та її будову, наведіть характеристики зв'язку: довжину, енергію, валентний кут, дипольний момент. Чому валентний кут у молекулі H_2S менше, ніж у H_2O ? Чи утворюються водневі зв'язки між молекулами гідроген сульфід?
18. Для лабораторних цілей гідроген сульфід отримують дією сульфатної або хлоридної кислоти на ферум(II) сульфід . Напишіть рівняння відповідних реакцій. Чи можна використовувати у цій реакції нітратну кислоту?
19. Чому не можна сушити сірководень концентрованою сульфатною кислотою? Напишіть рівняння можливих реакцій. Яка з них термодинамічно найбільш імовірна?
20. Які сульфідні розкладаються у воді повністю з виділенням сірководню й утворенням основ і кислот? Напишіть рівняння гідролізу одного з цих сульфідів.
21. Поясніть чому ферум(II) сульфід та цинк сульфід розчиняються у хлоридній кислоті, а сульфідні купруму(II) та плюмбуму(II) – ні? Відповідь мотивуйте та напишіть рівняння реакцій.
22. В який бік зміститься хімічна рівновага в реакції



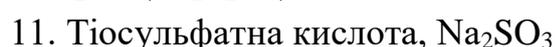
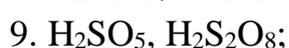
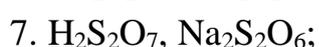
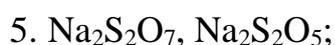
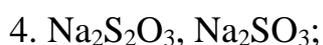
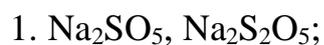
при: а) охолодженні системи; б) збільшенні тиску у системі; в) збільшенні кількості кисню у системі?

23. Маємо ряд речовин: сірководень, сірка, сульфур(IV) оксид, кисень. Напишіть рівняння можливих реакцій між наведеними речовинами, обираючи їх попарно.
24. Якими засобами можна отримати сірчистий газ? Наведіть приклади: а) окисно-відновних реакцій; б) реакцій, що проходять без зміни степені окиснення.
25. Концентрована сульфатна кислота дуже гігроскопічна і використовується як поглинач води. Які з перелічених газоподібних речовин можна сушити концентрованою сульфатною кислотою: HCl, HBr, HI, Ne, NH₃, H₂S повітря. Доведіть відповідними рівняннями реакцій.
26. Маємо ряд речовин: сульфатна кислота, сульфур(IV) оксид, кальцій гідроксид, кисень. Напишіть рівняння можливих реакцій між наведеними речовинами, обираючи їх попарно.
27. За взаємодії цукру та концентрованої сульфатної кислоти реакційна маса спочатку чорніє, а потім вспінюється та збільшується у об'ємі. Поясніть, які процеси проходять підчас досліду.
28. Напишіть рівняння реакцій, які доводять що сульфатна кислота виявляє окисні властивості: а) за рахунок іонів гідрогену; б) за рахунок Сульфура у вищій ступені окиснення.
29. Порівняйте будову H₂SO₄, H₂SO₃S, H₂SO₃, H₂SO₃(O₂). Як впливає на стійкість заміна в тетраедричному іоні SO₄²⁻ атома Оксигену на атом Сульфуру або пероксогрупу?
30. Складіть графічні формули та дайте назви сполукам таких рядів:

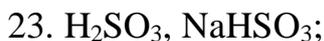
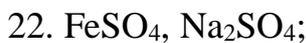
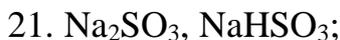
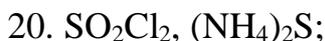
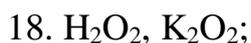
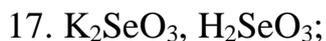
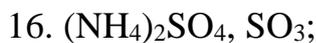
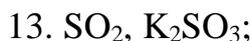


31. Як можна отримати гідроген сульфід у лабораторії, маючи лише три реактиви: сірку, залізо і хлоридну кислоту? Запропонуйте два методи вирішення цієї задачі.

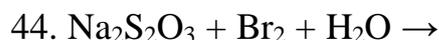
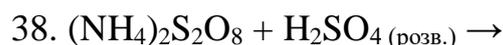
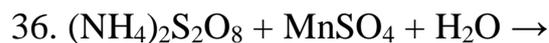
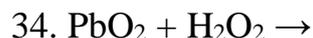
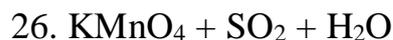
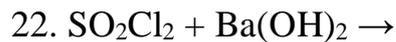
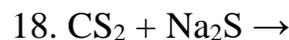
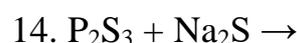
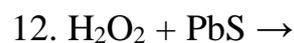
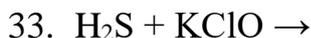
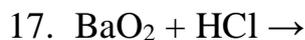
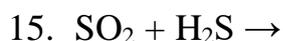
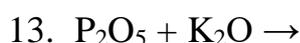
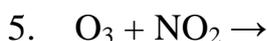
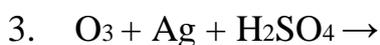
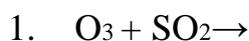
Для речовин 1-12 з переліку, напишіть емпіричні і графічні формули сполук, назвіть їх. Вкажіть валентність і ступінь окиснення Сульфуру та Оксигену в них.



У для речовин 13 – 24 напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при розчиненні у воді сполук; Яка реакція середовища буде у кожному випадку?



В завданнях закінчіть рівняння реакцій:

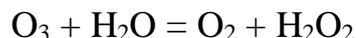


4. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2$
5. $\text{S} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
6. $\text{ZnS} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
7. $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS}$
8. $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnS}$
9. $\text{Se} \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{SeO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$
10. $\text{Te} \rightarrow \text{K}_2\text{Te} \rightarrow \text{H}_2\text{Te} \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6$
11. $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$
12. $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2$
13. $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$
14. Сірка \rightarrow гідроген сульфід \rightarrow калій сульфід \rightarrow купрум(II) сульфід;
15. сірка \rightarrow натрій сульфід \rightarrow гідроген сульфід \rightarrow калій сульфід \rightarrow плюмбум(II) сульфід;
16. Сірка \rightarrow ферум(II) сульфід \rightarrow гідроген сульфід \rightarrow натрій гідрогенсульфід \rightarrow натрій сульфід \rightarrow сірка;
17. Сірка \rightarrow сульфур(IV) оксид \rightarrow сульфур(VI) оксид \rightarrow сульфатна кислота \rightarrow натрій сульфат;
18. Сірка \rightarrow гідроген сульфід \rightarrow сульфур(IV) оксид \rightarrow сульфур(VI) оксид \rightarrow сульфатна кислота;
19. Цинк сульфід \rightarrow сульфур(IV) оксид \rightarrow натрій сульфід \rightarrow плюмбум(II) сульфід;
20. Сірка \rightarrow магній сульфід \rightarrow сульфур(IV) оксид \rightarrow калій сульфід \rightarrow калій сульфат \rightarrow плюмбум(II) сульфат;
21. Сірка \rightarrow сульфур(VI) оксид \rightarrow сульфатна кислота \rightarrow сульфур(IV) оксид \rightarrow натрій сульфід;
22. Ферум(II) дисульфід \rightarrow сульфур(IV) оксид \rightarrow сульфур(VI) оксид \rightarrow купрум(II) сульфат \rightarrow цинк сульфат;
23. Гідроген сульфід \rightarrow сірчистий газ \rightarrow сірчаний ангідрид \rightarrow сульфатна кислота \rightarrow стронцій сульфат;

2.10 Розрахункові задачі з теми «Хімія р-елементів VIA групи»

1. Яку масу калій перманганату необхідно розкласти, аби отриманого кисню вистачило для окиснення 89,6 л (н.у.) аміаку на платиновому каталізаторі з утворенням NO? Якою масою KClO_3 можна замінити цю масу KMnO_4 ?
2. На окиснення 2,0 г двовалентного металу витрачено 560 мл кисню (н. у.). Який метал був окислений?

3. Який об'єм води утворюється при згоранні суміші, що складається з 10 л водню і 50 л повітря? Яка речовина взято в надлишку і чому дорівнює об'єм надлишку?
4. Термодинамічними розрахунками покажіть можливість взаємодії за стандартних умов озону з водою по рівнянню:



Який тип цієї реакції, яка речовина є в ній окисником і яка - відновником?

5. При пропусканні крізь розчин калій іодиду 2,6 л озонованого кисню (20 °С, 100 кПа) виділилося 2,54 г йоду. Обчисліть вміст озону в кисні, відповідь наведіть у об'ємних відсотках.
6. Чому під час кристалізації з води багатьох солей вони виділяються у вигляді кристалогідратів? Один з кристалогідратів називається кристалічною содою. Визначити формулу цієї сполуки, якщо воно містить 16,08% Натрію, 4,20% Карбону, 72,72% Оксигену і 7,00% Гідрогену.
7. Кристалогідрати натрій сульфату і барій хлориду взяли поодному граму і прогріли до постійної маси, яка виявилася рівною 0,4410 г для першої речовини і 0,8526 г - для другої. Визначити формули кристалогідратів.
8. Яка маса алюмінію може бути окислена 100 мл H_2O у лужному розчині? Який об'єм водню (40°C; 105 кПа) виділиться під час цього?
9. Який об'єм пергідролу (30%-й розчин H_2O_2 , $\rho = 1,112$ г/мл) можна отримати з одного кілограма пероксомоносульфатної і пероксодисульфатної кислот під час взаємодії кожної з них з водою?
10. Який об'єм кисню (5°C; 110 кПа) виділиться під час взаємодії 200 мл 0,05 М розчину калій перманганату с надлишком гідроген пероксиду у сульфатнокислому розчині?
11. Обрахуйте масу сірки, що необхідно спалити, для отримання сірчаного газу об'ємом 56 л (н.у.) Який об'єм кисню для цього необхідний (н.у.)?
12. Яка маса пергідролу (30%-ий розчин гідроген пероксиду) необхідна для отримання кисню), достатнього для випалювання сірки масою 8 г?
13. Концентрація насиченого водного розчину гідроген сульфід у 20°C приблизно дорівнює 0,1 М. Обчисліть ступінь дисоціації H_2S у цьому розчині за першою та другою стадіями та рН розчину.
14. Хлоридною кислотою обробляли речовину, у якому міститься 95% FeS , решта – вільне залізо. Який об'єм сірководню (н.у.) виділився з 100 г такого речовини? Який газ буде домішкою у сірководні та чому дорівнює об'ємна частка цієї домішки?

15. Яка маса алюміній сульфїду утворюється у результатї взаємодїї 10,8 г алюмінію з 9,6 г сірки? Яка речовина взято у надлишку? Визначте масу надлишку.
16. Для реакції взяли 13,08 г цинку й 6,00 г сірки. Продукти реакції обробили 10%-й сульфатної кислотою, взятої у надлишку. Визначте об'єми газів, що виділилися.
17. Продукти спалювання 29,6 л сірководню (н.у.) поглинули 500 мл 25%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,28$ г/мл). Яким став якісний і кількісний склад розчину лугу?
18. Через неповне окислення SO_2 в SO_2 газ, які виходять з контактного апарату, містять 0,5% SO_2 . Який об'єм газів (н.у.) і який об'єм 32% розчину NaOH ($\rho = 1,35$) треба для одержання 1 т NaHSO_3 ?
19. Яка маса 1 л суміші, що складається з 10% озону й 90% кисню за нормальних умов? Який об'єм гідроген хлориду можна окиснити цією сумішшю, якщо озон перетворюється на кисень.
20. В мінералі мірабіліт, який добувають у затоці Кара-Богаза-Гол міститься 44% натрій сульфату і 56% кристалізаційної води. Наведіть за цими даними формулу мінералу мірабіліту.
21. Розрахуйте масу цинк сульфїду, що необхідна для випалу, для того щоб отримати $11,2 \text{ м}^3$ сульфур(IV) оксиду.
22. За взаємодїї деякого металу масою 6,9 г з сіркою утворилося 11,7 г сульфїду, в якому метал є одновалентним. Визначить який це метал.
23. Яка маса купрум(II) сульфїду утвориться при проходженні 2,28 л (н.у.) сірководню крізь 15%-ий розчин купрум(II) сульфату об'ємом 300 мл ($\rho = 1,12$ г/мл).
24. Визначити масу SO_2 , який отримано при випалі 400 г технічного цинк сульфїду, якщо вміст домішок у ньому становить 5%.
25. В 1 л води розчинили 67,2 л SO_2 (н.у.). Визначить масову частку SO_2 у розчині H_2SO_3 .
26. Скільки мл 2 н. розчину KOH необхідно для нейтралізації продуктів гідролізу 5,4 г SO_2Cl_2 ?
27. Визначте об'єм H_2S (7°C , 96 кПа), який прореагує з 400 мл 5% розчину KMnO_4 ($\rho=1,03$ г/мл) в присутності H_2SO_4 .
28. Визначте яка маса сірки утворюється після обробки 79 г 10%-го розчину натрій тіосульфату бромною водою.
29. На повне відновлення 0,9 л розчину I_2 біло витрачено 1,4 л H_2S , виміряного за 17°C та 90 кПа. Визначити молярну концентрацію вихідного розчину I_2 .

30. Сульфур(IV) оксид, що утворився при окисненні надлишком кисню 2,8 л (н.у.) газоподібного гідроген сульфїду, розчинили у 92 мл води. Яка відсоткова концентрація утвореного розчину H_2SO_3 ?
31. Скільки літрів сульфур(IV) оксиду необхідно для відновлення в сульфатнокислому середовищі 100 мл 5,7%-го розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\rho = 1,03$ г/мл).
32. Скільки мілілітрів розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з молярною концентрацією 0,5 моль/л необхідно для окиснення у сульфатнокислому розчині 50 мл розчину сульфїтної кислоти, що містить 8% SO_2 ($\rho = 1,025$ г/мл).
33. Обчислити масову частку водного розчину гідроген пероксиду, якщо зі 100 г його у присутності каталізатора виділяється 1,12 л кисню (н.у.).
34. Повне знебарвлення 20 мл сірчанокислого KMnO_4 з концентрацією 0,02 моль/л потребує такий же об'єм розчину H_2O_2 . Розрахувати молярність розчину H_2O_2 . Який об'єм кисню при цьому утвориться (н.у.)?
35. 1,6 г розчину H_2O_2 виділили з сірчанокислого розчину KI 0,6 г йоду. визначити масову частку H_2O_2 у розчині.
36. У лабораторії є по 10 г KMnO_4 , KClO_3 , KNO_3 . Скільки літрів O_2 за нормальних умов можна отримати з кожного з них.
37. Скільки грамів селїтри KNO_3 необхідно розкласти нагріванням для того, що заповнити киснем посуд ємністю 5 л за 23°C та 102 кПа?
38. Яку масу бертолетової солі, що містить 7% домішок, необхідно використати для отримання 30 л кисню за -7°C та 95 кПа
39. Який об'єм 96%-го розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) треба взяти для приготування 2 л розчину з молярною концентрацією 0,75 моль/л.
40. 50 літрів насиченого розчину PbSO_4 містять в іонній формі 1,55 г плюмбуму(II). Визначити добуток розчинності цієї солі.
41. Розрахуйте розчинність Ag_2S у воді (в моль/л та г/л) та у 0,1 моль/л розчині Na_2S .
42. За добутком розчинності BaSO_4 розрахуйте в якому об'ємі міститься 0,1 г та 0,1 моль цієї солі.
43. В якому об'ємі міститься 6,4 мг солі Ag_2SeO_3 ? ($\text{ДР} = 9,8 \cdot 10^{-16}$).
44. Найбільша концентрація Pb^{2+} , що є допустимою у промислових стічних водах, дорівнює 0,1 мг/л. Визначити чи забезпечується очищення води від іонів плюмбуму осадженням у формі PbSO_4 .
45. Визначити об'єм 0,1 М розчину сульфїдної кислоти, який може відновити 200 мл 0,01 н. розчину калій хлорату у сірчанонокислому розчині.
46. Який об'єм концентрованої сульфатної кислоти з густиною 1,84 г/мл і з масовою часткою 98% необхідно для повного розчинення 8 г? Який об'єм сульфур(IV) оксиду виділить при цьому ($t = 27^\circ\text{C}$, $P = 90$ кПа).

А. 3 р-ЕЛЕМЕНТИ VA ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ.

3.1 Загальна характеристика р-елементів VA групи

Елементи VA групи – N, P, As, Sb, Bi носять загальну назву **пніктогени** (утворено від символів хімічних елементів фосфору P і азоту N).

Таблиця 3.1

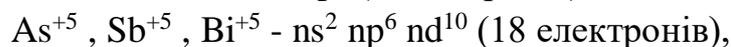
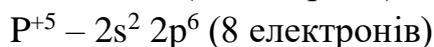
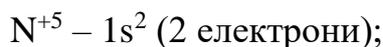
Загальна характеристика Нітрогену

1.	Символ, назва	N , Нітроген («нітрогеніум» (лат.) – селітротвірний)
2.	Знаходження у ПС, природа	Координати: 2, VA; порядковий номер: 7; атомна маса (A_r): 14,01; неметалічний елемент.
3.	Електронна формула: а) N^0 б) N^{+5} в) N^{-3}	а) $1s^2 2s^2 2p^3$ б) $1s^2 2s^0 2p^0$ в) $1s^2 2s^2 2p^6$
4.	Валентні електрони у стані: а) нормального; б) збудженому	а) $N^0 (2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$ б) $N^{+1} (2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$
5.	Можливі: а) валентності; б) ступені окиснення	а) 1, 2, 3, 4 б) $-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3; +4; +5$
6.	Радіус (нм):	0,071
7.	Енергетичні характеристики: а) енергія іонізації (eV); б) енергія спорідненості до електрона (eV); в) електронегативність (шкала Полінга)	а) 14,53 б) $-0,21$ в) 3,07
8.	Природні ізотопи (мас.%)	$^{14}\text{N} - 99,64$ $^{15}\text{N} - 0,36$

Нітроген – типовий неметалічний р-елемент, на унікальні властивості якого впливають:

- а) малий радіус атома;
- б) велика електронегативність;
- в) відсутність d-атомних орбіталей, завдяки чому Нітроген має максимальну ковалентність 4 і легко утворює кратні зв'язки;

г) відмінна будова й число електронів на зовнішньому електронному шарі в характеристичному ступені окиснення «+5» у порівнянні з іншими елементами VA групи:



де $n=4,5,6$ – номер періоду відповідного елемента. Тому Нітроген, Фосфор – типові неметали (часткові електронні аналоги).

В основному валентному стані Нітроген може утворювати три ковалентні зв'язки, але тоді $2s^2$ -електронна пара залишається неподільною. На відміну від Фосфору та інших елементів VA-групи, де можливе руйнування ns^2 -неподіленої електронної пари й збудження атома у валентний стан $ns^1 np^3 nd^1$ з п'ятьма неспареними парами електронів. У Нітрогена $2s^2$ -електронна пара не може брати участі в такому збудженні, оскільки різниця в енергії $2s$ - та найближчою за енергією $3s$ -орбітальною надто велика. Саме тому Нітроген ніколи не утворює п'яти ковалентних зв'язків. Але для неподіленої електронної пари можливі два варіанти взаємодії: або утворення донорно-акцепторного зв'язку, або «повна втрата» одного з електронів із подальшим утворенням нормального ковалентного зв'язку. В обох випадках кількість ковалентних зв'язків, що утворює Нітроген, збільшується до чотирьох.

3.2 Знаходження Нітрогену у природі

Нітроген – четвертий за поширеністю елемент Сонячної системи (після Гідрогену, Гелію й Оксигену). За межами Землі Нітроген виявлений в газових туманностях, сонячній атмосфері.

Нітроген у формі двоатомних молекул N_2 , складає більшу частину атмосфери: його вміст становить 75,6% за масою або 78,084% за об'ємом, тобто близько $3,87 \cdot 10^{15}$ т.

Вміст Нітрогену в земній корі становить приблизно $(0,7-1,5) \cdot 10^{15}$ т (в гумусі – близько $6 \cdot 10^{10}$ т), а в мантиї Землі – $1,3 \cdot 10^{16}$ т. Таке співвідношення мас дає можливість припустити, що головним джерелом азоту є верхня частина мантиї, звідки він надходить в інші оболонки Землі через виверження вулканів.

Маса розчиненого в гідросфері Нітрогену становить близько $2 \cdot 10^{13}$ т, враховуючи, що одночасно відбуваються процеси розчинення атмосфери у воді та виділення Нітрогену в атмосферу. Крім того приблизно $7 \cdot 10^{11}$ т Нітрогену наявні в гідросфері у вигляді різноманітних сполук.

3.3 Азот

Азот («азотікон» – безжиттєвий) – безбарвний газ, який складається з молекул N_2 . Він є складовою частиною повітря. Температури плавлення азоту ($-210,0^\circ C$) і кипіння ($-195,8^\circ C$) дуже низькі. Азот практично не розчиняється у воді та інших розчинниках; за кімнатної температури він реагує тільки з металевим літієм, утворюючи Li_3N .

За правилом Гунда в атомі Нітрогену міститься три неспарених електрони, тому валентність Нітрогена дорівнює III. Зазначемо, що Нітроген не виявляє валентність V.

У газоподібному стані молекула азоту складається з двох атомів Нітрогену з відстанню між ними 1,0945 нм. У молекулі азоту є три хімічні зв'язки: один з них σ -зв'язок, а два – π -зв'язки (рисунок 1).

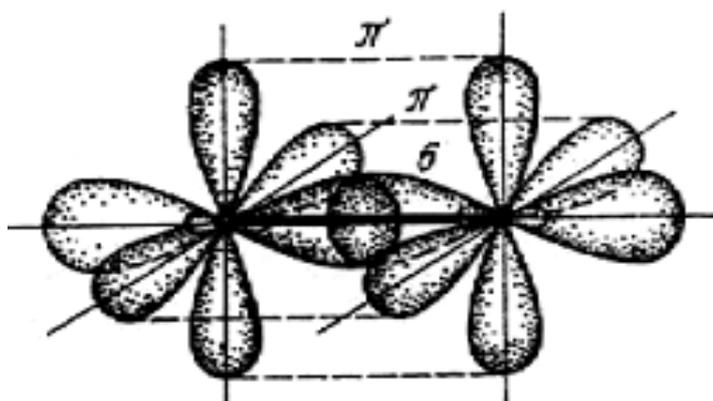
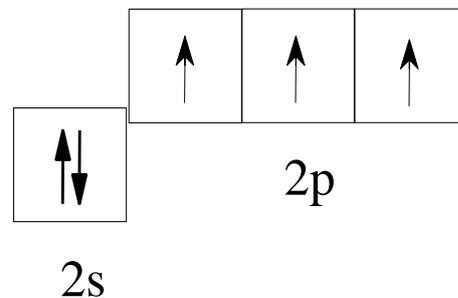


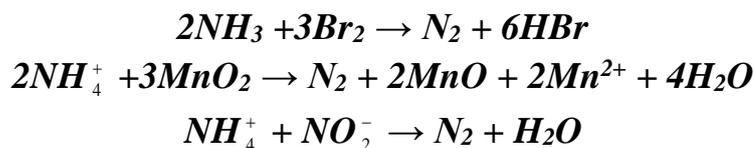
Рисунок 3.1. Будова молекули N_2

Такий потрійним зв'язок робить молекулу N_2 однією з найміцніших серед двохатомних гомонуклеарних молекул.

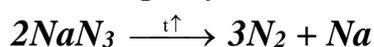
3.3.1 Способи одержання азоту

У лабораторії

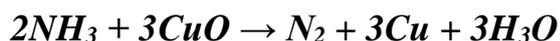
1) шляхом окиснення аміаку або солей амонію:



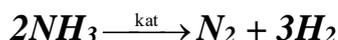
2) термічним розкладом азидів отримують азот особливої чистоти:



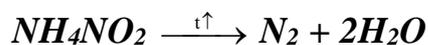
3) розкладом аміаку під дією купрум(II) оксиду:



4) каталітичним розкладом аміаку:



5) розкладом концентрованого розчину амоній нітриту або суміші амоній нітриту з амоній хлоридом:



У промисловості

Атмосферне повітря являє собою суміш, в якій за об'єм кисню 21 %, азоту 78 %, аргону 0,9 % та інші інертні гази, вуглекислий газ, водяна пара тощо. Для отримання технічно чистих атмосферних газів повітря піддають глибокому охолодженню й зріджують (температура кипіння рідкого повітря при атмосферному тиску $-194,5^\circ\text{C}$.)

Кріогенний спосіб розділення повітря дозволяє отримати азот найвищої якості – до 99,9995%.

Також азот отримують пропусканням повітря над розпеченою міддю. При цьому мідь поглинає весь кисень, що міститься у повітрі. Внаслідок того, що у повітрі міститься до 1 % аргону, отриманий за цим методом азот містить домішку аргону та називається «повітряним азотом».

Таблиця 3.2

Сполуки Нітрогену

ступінь окиснення Нітрогену	Формули та назви найважливіших сполук			
+5	N_2O_5 нітроген(V) оксид	HNO_3 нітратна кислота	$\text{M}^{n+}(\text{NO}_3)_n$ нітрати	
+4	NO_2 нітроген(IV) оксид			
+3	N_2O_3 нітроген(III) оксид	HNO_2 нітритна кислота	$\text{M}^{n+}(\text{NO}_2)_n$ нітрити	NOCl нітрозил хлорид
+2	NO нітроген(II) оксид	$[\text{FeNO}(\text{H}_2\text{O})_5] \text{SO}_4$ пентаакванітрозилферум(II) сульфат		
+1	N_2O нітроген (I) оксид			
0	N_2 азот (динітроген)			
-1/3 (-3; +5)	HN_3 азидна кислота	$\text{M}^{n+}(\text{N}_3)_n$ азиди		
-1	NH_2OH	$[\text{NH}_3\text{OH}]\text{OH}$	$[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$	$[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$

	гідроксиламін	гідроксиламоній гідроксид	гідроксиламоній хлорид	гідроксиламоній сульфат
-2	N ₂ H ₄ гідразин	[N ₂ H ₆](OH) ₂ гідразоній гідроксид	[N ₂ H ₆]Cl ₂ гідразоній хлорид	[N ₂ H ₆]SO ₄ гідразоній сульфат
-3	NH ₃ аміак	NH ₄ OH амоній гідроксид	NH ₄ Cl амоній хлорид	(NH ₄) ₂ SO ₄ амоній сульфат

де М – іон металу

3.3.2 Аміак

Аміак має характерний задушливий запах, за нормальних умов є безбарвним газом, густина якого менша за густину повітря.

Молекула аміаку має форму тригональної піраміди ($d_{\text{NH}} = 0,01$ нм, $\angle \text{HNN} = 107,3^\circ$) (рис. 2). Згідно з теорією валентних зв'язків це відповідає sp^3 -гібридації орбіталей атома Нітрогену. Три з чотирьох sp^3 -гібридних орбіталей беруть участь в утворенні трьох σ -зв'язків N—H, а четверту орбіталі займає неподілена пара електронів.

Оскільки незв'язуюча двохелектронна хмара чітко зорієнтована у просторі, молекула NH₃ – різко виражений донор пари електронів і має дуже високу полярність ($\mu = 0,49$ Кл·м). Полярність зв'язку N—H зумовлює наявність між молекулами аміаку водневого зв'язку. Тому температури плавлення ($-77,8^\circ\text{C}$) та кипіння ($-33,4^\circ\text{C}$) достатньої великі.

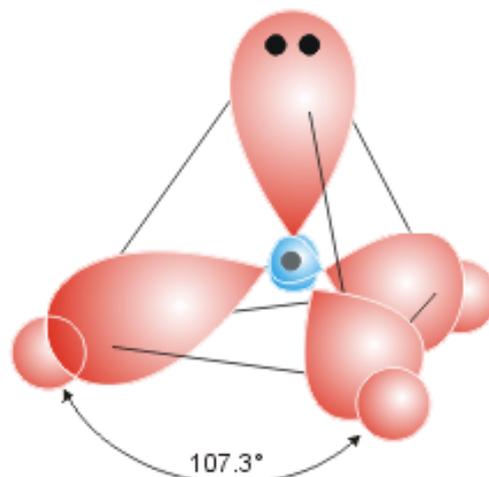


Рисунок 3.1. Будова молекули NH₃

У лабораторії аміак зазвичай отримують нагріванням суміші амоній хлориду та кальцій гідроксиду:



У промисловості аміак отримують синтезом з простих речовин:



Цей процес проводять при тиску $10^7 - 10^8$ Па та підвищеній температурі $450-500^\circ\text{C}$. Для збільшення швидкості реакції застосовують каталізатор – губчасте залізо з додаванням активаторів Al₂O₃, K₂O, тощо. Вихід готового продукту в середньому складає 30%. Отриманий аміак виділяють охолодженням, а водень та азот, що не прореагували, повертають до вихідних сполук.

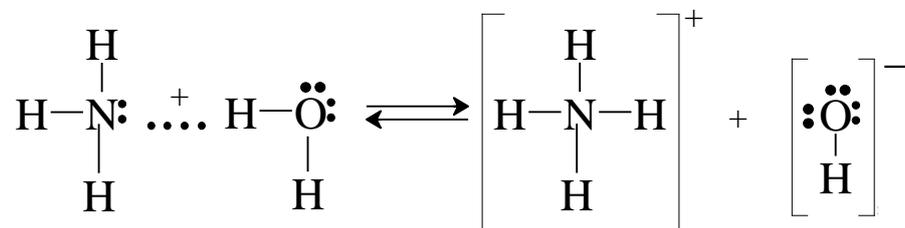
Аміак легко зріджується при охолодженні та підвищенні тиску. Рідкий аміак має властивості, багато в чому спільні з властивостями води. Молекули в рідкому аміаку пов'язані між собою водневими зв'язками, і тому його температура кипіння виявляється вищою, ніж можна було б очікувати. Аміак, як і вода, є поганим провідником електричного струму, але чудовими іонізуючими розчинниками.

Подібно до води, рідкий аміак самоіонізується:



Натрій, калій, барій та кальцій розчиняються в аміаку, утворюючи розчини характерного блакитного кольору. Ці метали можна знову витягти з аміачного розчину, випаровуючи його. Однак при тривалому зберіганні цих розчинів вони поступово знебарвлюються внаслідок утворення в них амідів відповідних металів, наприклад NaNH_2 .

Водний розчин аміаку називають розчином амоній гідроксиду. Однак твердий амоній гідроксид виділити не вдається. Аміак має найбільшу розчинність у воді серед усіх газів. За 20°C в 1 об'ємі води розчиняється приблизно 700 об'ємів NH_3 . Це пояснюється тим, що молекули аміаку пов'язані водневими зв'язками з молекулами води. Тобто, аміак виступає в ролі льюїсової основи, приєднуючи протон від молекул води з утворенням іона амонію NH_4^+ .

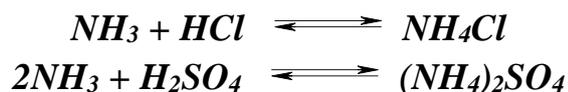


Наявність гідроксид-іонів надає аміачному розчину слабких лужних властивостей. Але, як впливає зі значення константи основності $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, реакція перебігає частково.

Доволі добре аміак взаємодіє з протоном, утворюючи іон амонію:

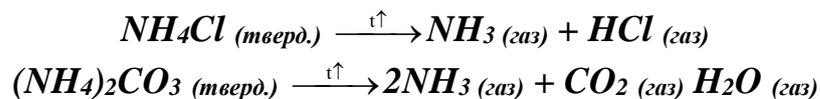


Ця реакція характерна для аміаку, вона проходить за участю багатьох протонвмісних речовин, наприклад, кислот:

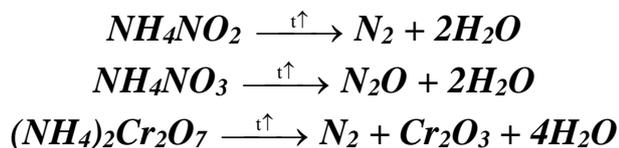


За своїми розмірами та зарядом іон амонію багато в чому подібний до лужних металів, солі NH_4^+ багато в чому подібні до солей цих металів.

Характерною особливістю солей амонію є термічна нестійкість – навіть при незначному нагріванні вони розкладаються на аміак та відповідну кислоту:



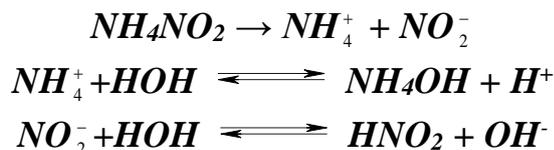
У випадку коли кислота виявляє окисні властивості, при нагріванні солей відбувається окиснення іону амонію:



Усі солі амонію залежно від аніону кислотного залишку підлягають повному або частковому гідролізу. Якщо сіль амонію утворена від сильної кислоти, то гідроліз проходить з утворенням кислого середовища. Цей процес проходить за схемою:



Якщо сіль утворена слабкою кислотою, то вона гідролізує за катіоном NH_4^+ й за аніоном кислотного залишку. При цьому утворене середовище близьке до нейтрального. Наприклад:



Порівнявши константи дисоціації відповідних слабких електролітів, зробимо висновок про середовище в розчині:

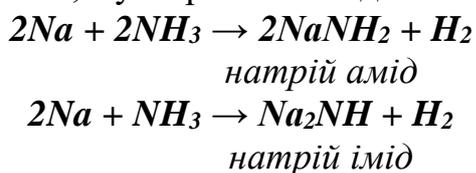
$$\begin{aligned} K_d(NH_4OH) &= 1,76 \cdot 10^{-5} \\ K_d(HNO_2) &= 4 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Амоній гідроксид більш слабкий електроліт, ніж нітритна кислота. Тому гідроліз за частинкою $[NH_4]^+$ проходить більш глибоко. При цьому у розчині переважають катіони гідрогену, а реакція середовища слабокисла.

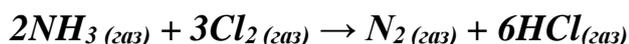
Для аміаку характерні три типи взаємодії:

1. Реакції заміщення Гідрогену;
2. Реакції окиснення Нітрогену;
3. Реакції комплексоутворення за участю неподіленої пари електронів Нітрогену.

Аміак здатний до реакцій заміщення. За підвищених температур NH_3 взаємодіє з лужними металами, з утворюючи амід та імід:



Внаслідок того, що Нітроген у молекулі NH_3 має найнижчий ступінь окиснення «-3», аміак виявляє переважно відновні властивості.

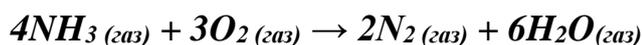


У надлишку аміаку в цій реакції утворюється NH_4Cl .

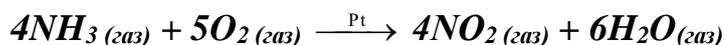
Аміак відновлює оксиди металів:



Аміак не горить у повітрі. Але у чистому кисні він горить блідним жовто-зеленим полум'ям:

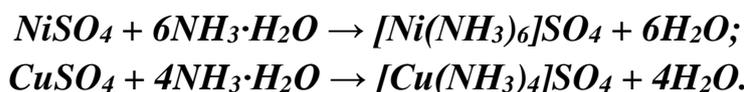


За наявності нагрітого платинового каталізатора буде проходити наступна реакція:



Цю реакцію використовують у виробництві нітратної кислоти.

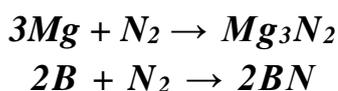
NH_3 – є донором електронної пари, тому він може входити до складу комплексних сполук як ліганд. Наприклад:



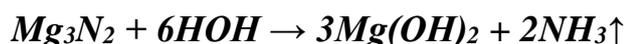
3.3.3 Нітриди

Нітриди – це сполуки Нітрогену з більш електропозитивними елементами, металами й неметалами. Нітриди можна поділити залежно від характеру зв'язку $\text{M}-\text{N}$ на іонні, ковалентні та з проміжним типом зв'язку. Як правило це кристалічні речовини.

Нітриди зазвичай утворюються за високих температур шляхом окиснення азотом багатьох металів або неметалів:



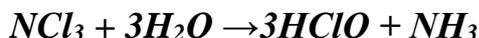
Іонні нітриди. Зв'язок у цих сполуках припускає перехід електронів від металу до Нітрогену з утворенням іона N^{3-} . До таких нітридів відносяться Li_3N , Mg_3N_2 , Zn_3N_2 і Cu_3N_2 . Окрім літію, інші лужні метали I групи нітридів не утворюють. Іонні нітриди мають високі температури плавлення, реагують з водою, утворюючи NH_3 та гідроксиди металів:



Ковалентні нітриди. Нітриди цього типу утворюються у випадку, коли електрони Нітрогену беруть участь в утворенні зв'язку спільно з електронами іншого елемента без їх переходу від Нітрогену до іншого атома. Нітриди гідрогену (наприклад, аміак і гідразин) є повністю ковалентними, як і галогеніди нітрогену (NF_3 і NCl_3). До ковалентних нітридів належать, наприклад, Si_3N_4 , P_3N_5 і BN – високостабільні білі речовини, причому BN має

дві алотропні модифікації: гексагональну й алмазоподібну. Остання утворюється за високих тисках і температурах і має твердість, близьку до твердості алмаза.

Нітриди галогенідів – ендотермічні сполуки. У вільному стані отримано лише NCl_3 , що легко розкладається з вибухом:

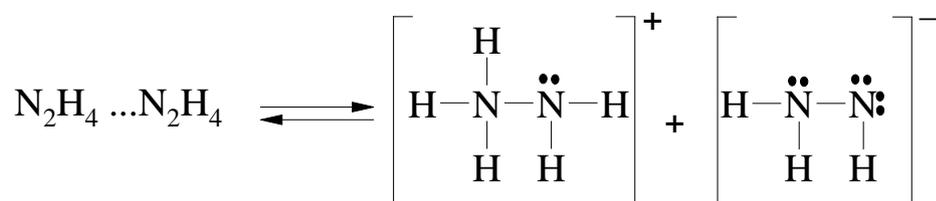


Нітриди з проміжним типом зв'язку. Перехідні елементи в реакціях з NH_3 за високих температур утворюють незвичайний клас сполук, в якому атоми Нітрогену розподілені між регулярно розташованими атомами металу. У цих сполуках немає чіткого зміщення електронів. Приклади таких нітридів – Fe_4N , W_2N , Mo_2N , Mn_3N_2 . Ці сполуки, як правило, абсолютно інертні та мають хорошу електричну провідність.

З нітридів найбільше практичне значення має гідроген нітрид NH_3 – аміак.

3.3.4 Гідразин. Солі гідразонію

Чистий гідразин являє собою паруючу на повітрі рідину з різким запахом, що нагадує аміак. Він дуже гігроскопічний, добре розчиняється у воді, спиртах, амінах та інших полярних розчинниках, нерозчинний у неполярних розчинниках. У рідкому стані гідразин асоційований за рахунок водневого зв'язку. Однак, власна іонізація рідкого гідразину доволі незначна:



Молекула гідразина є диполем, що має високий дипольний момент, тому симетричне розташування атомів водню (транс-форма) малоймовірна. Конформація молекули відповідає цис-формі (рис. 3). Кути $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ і $\text{H}-\text{N}-\text{N}$ становлять по $108 \pm 10^\circ$, міжядерні відстані для $\text{N}-\text{H}$ 104 ± 6 пм і для $\text{N}-\text{N}$ дорівнює 147 ± 2 пм. Кут повороту групи NH_2 при цис-положенні становить $90-95^\circ$.

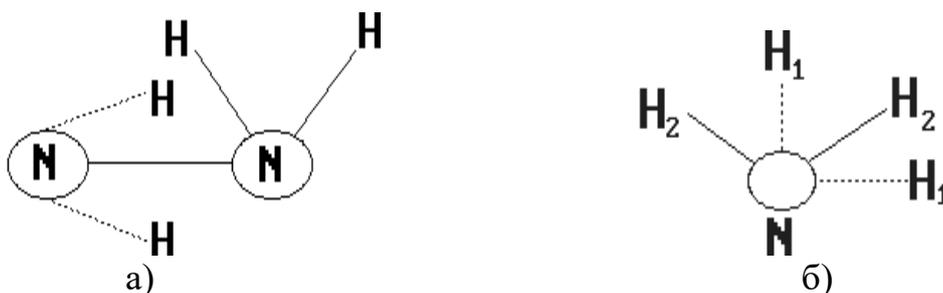


Рисунок 3.3. Будова молекули гідразину: а) просторове розташування атомів; б) вид на модель молекули уздовж осі N—N

У промисловості гідразин отримують за метод Рашига:



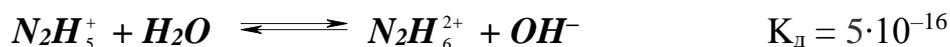
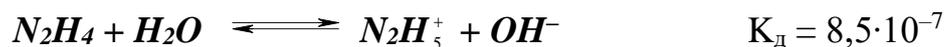
Отримати гідразин також можна виходячи з похідних аміака, наприклад, сечовини. Сумарно процес можна виразити рівнянням:



Гідразингідрат – розчин гідразину у воді ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Це безбарвна рухлива рідина, добре розчинна у воді й у полярних розчинниках і нерозчинна в неполярних органічних розчинниках.

Гідразин як сильна основа утворює з мінеральними кислотами солі, доволі стійкі на повітрі й добре розчинні у воді та полярних розчинниках. При дії на солі гідразину твердими лугами чи їхніми розчинами N_2H_4 виділяється у вигляді вільної основи. Деякі солі гідразину при нагріванні розкладаються, за наявності окислювачів розкладання супроводжується вибухом.

Розчин гідразину у воді виявляє основні властивості:



При температурах до 50°C швидкість розкладання гідразину невелика, при температурі кипіння вона становить $0,01 \div 0,1\%$ на добу, а при 250°C досягає 10% за 1 хвилину. Оксиди купруму, феруму, молібдену, хрому каталізують розклад гідразину.

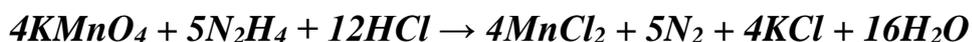
Безводний гідразин є термодінамічно нестійкою речовиною та має високу хімічну активність. Він має тенденцію розкладатися навіть у водних розчинах. Природа утворених продуктів залежить від рН розчину. Розбавлені розчини гідразину розкладаються відповідно до рівняння:



Зі збільшенням концентрації іонів H^+ кількість утворених водню й азоту збільшується відносно до кількості утвореного аміаку.

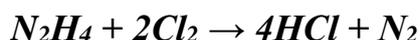
Для гідразину характерні багато хімічних реакцій: окиснення, розклад, сольватація, комплексоутворення, солеутворення та ін.

Гідразин дуже сильний відновник. Він взаємодіє з багатьма окисниками: галогенами, киснем, гідроген пероксидом, нітратною кислотою тощо. Наприклад:



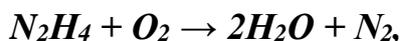
З галогенами він взаємодіє із спалахування чи вибухом.

Реакція окиснення гідразину хлором

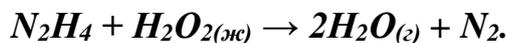


використовується для видалення слідів хлору з концентрованої хлоридної кислоти.

Гідразин окиснюється киснем:

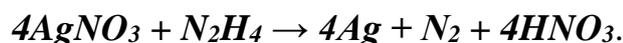


і пероксидом водню



На повітрі гідразин горить, синім полум'ям.

Водні розчини гідразину використовуються для відновлення різноманітних солей металів до металів, наприклад, відокремлення з солей міді, срібла, золота та металів платинової групи:



3.3.5 Гідроксиламін

Гідроксиламін NH_2OH – безбарвні кристали з температурою плавлення близько $+33^\circ C$. Його структурна формула має вигляд:

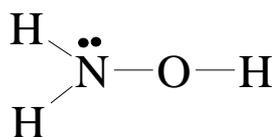
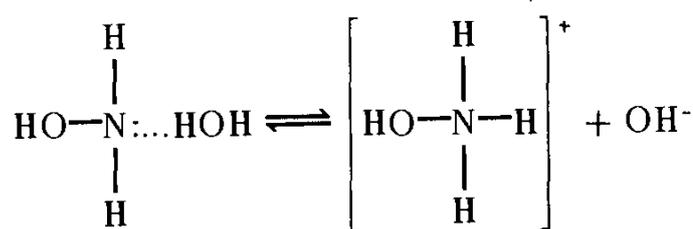


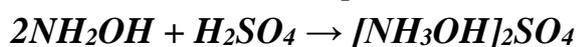
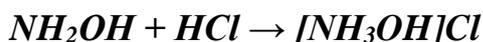
Рисунок 3.4. Будова молекули гідроксиламіну.

В молекулі гідроксиламіну Нітроген має неподілену пару електронів. Тому, подібно до аміаку та гідразину, він здатен до реакцій приєднання з утворенням донорно-акцепторних зв'язків. NH_2OH добре розчиняється у воді, утворюючи водневі зв'язки.



NH_2OH – слабка основа ($K_b = 8,9 \cdot 10^{-9}$).

З кислотами гідроксиламін утворює солі гідроксиламонію $[NH_3OH]^+$:



Солі гідроксиламонію – стійки безкольорові кристалічні речовини, розчині у воді.

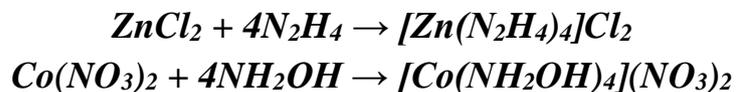
Гідроксиламін виявляє окисно-відновну амфотерність. У лужному середовищі для NH_2OH переважають відновні властивості:



У кислому середовищі гідроксиламін виявляє переважно окисні властивості:



NH_2OH , N_2H_4 , як і NH_3 – є донорами електронних пар, тому ці сполуки можуть входити до складу комплексних сполук як ліганди. Наприклад:



Порівняння властивостей сполук показує, що у ряду:

а) гідридів NH_3 N_2H_4 NH_2OH

газ рідина тверда речовина

<=====

- збільшується здатність до sp^3 гібридизації;
- зменшується полярність і поляризованість молекул;
- збільшуються основні властивості;
- зменшуються відновні властивості ($\text{pH} > 7$);
- збільшується здатність до комплексоутворення ;

3.3.6 Азидна кислота та її солі

Азидна кислота HN_3 або HNN_2 за звичайних умов – літка рідина з різким запахом ($t_{\text{плавлення}} = -80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кипіння}} = -37^\circ\text{C}$). Дуже легко вибухає з значною силою, однак водні розчини є вибухобезпечні. Молекула HNN_2 має наступну будову:

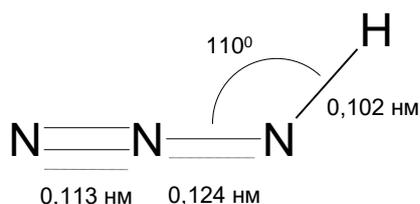


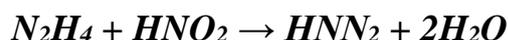
Рисунок 3.5. Будова молекули азидної кислоти.

Водний розчин азидної кислоти є слабким електролітом з константою дисоціації $K_d = 2 \cdot 10^{-5}$. У розведених розчинах HNN_2 практично стійка. Азидна кислота та солі цієї кислоти (азиди) зазвичай вкрай вибухові (не вибухові лише азиди лужних металів, за винятком Li_3N).

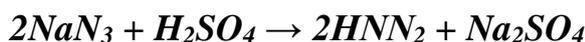


Є декілька способів отримання азидної кислоти, а саме:

1) взаємодія гідразину з нітритною кислотою:



2) дія сульфатної кислоти на натрій азид:



Іон NN_2^- окисник. За окисними властивостями NN_2^- подібна до нітратної кислоти:



Суміш NN_2^- та HCl , подібно до царської водки, – сильний окисник, внаслідок утворення хлору:

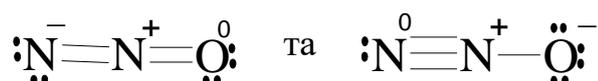


3.3.7 Оксигенвмісні сполуки Нітрогену

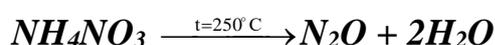
Сполуки Нітрогену з Оксигеном різноманітні, що пояснюється низкою причин. По-перше, Нітроген ближчий за всі елементи до Оксигену за електронегативністю, тобто зв'язок $N-O$ є найменш полярним зі усіх зв'язків $E-O$. По-друге, Нітроген здатен до утворення міцних π -зв'язків, що збільшує кратність зв'язку в сполуках з Оксигеном. По-третє, Нітроген не має доступних за енергією d -орбіталей, а в сполуках з Оксигеном координаційне число не перевищує трьох.

N_2O – безбарвний газ зі слабким приємним запахом і солодкуватим смаком. N_2O дуже легко зріджується, температура кипіння $-89,5^\circ C$, температура плавлення $-102,4^\circ C$.

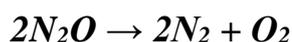
Молекула N_2O має таку будову. Система NNO лінійна, і центральний атом Нітрогену віддає один електрон іншому, переходячи при цьому в конфігурацію $2s^1 2s^3$ й отримуючи здатність утворювати чотири ковалентних зв'язки. Кінцевий атом Нітрогену має конфігурацію $2s^2 2s^4$ з двома неспареними електронами й може утворювати лише два ковалентні зв'язки. Електростатична взаємодія додатково зміцнює зв'язок:



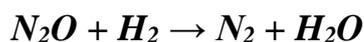
N_2O легко отримують нагріванням амоній нітрату:



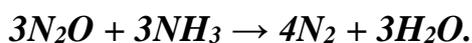
N_2O легко розкладається:



N_2O не реагує з водою й належить до індиферентних оксидів.
Суміш N_2O і водню при контакті з полум'ям дає енергійний спалах:

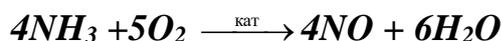


Ще з більшою силою вибухає суміш N_2O з аміаком:



NO – безбарвний газ з температурою кипіння $-151,8^\circ C$ і температурою плавлення $-163^\circ C$. Велика кількість NO утворюється в атмосфері при грозових розрядах, внаслідок роботи двигунів внутрішнього згорання тощо.

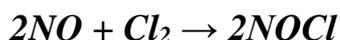
У промисловості нітроген(II) оксид отримують каталітичним окисненням аміаку:



У лабораторії NO отримують взаємодією міді й нітратної кислоти з концентрацією 5-8 моль/л:



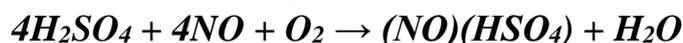
NO дуже реакційно здатна речовина. При реакції з бромом або хлором утворюється відповідний нітрозілгалогенід:



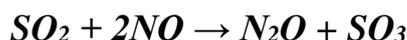
NO миттєво реагує з киснем повітря:



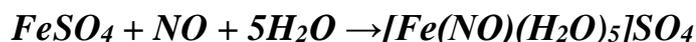
З концентрованою сульфатною кислотою при доступі кисню повітря, NO утворює нітрозилсульфату кислоту:



Сульфур(IV) оксид відновлює нітроген(II) оксид до N_2O :



З водним розчином ферум(II) сульфату NO утворює темно-бурий розчин нітрозилсульфату:



Однак, при нагріванні цього розчину, NO з нього повністю звирюється.

N_2O_3 – дуже нестійка сполука, що існує без розкладу лише у твердому стані нижче температури плавлення ($-100^\circ C$). У рідині, яка має яскраво-сине забарвлення, існує рівновага:



Зі зростанням температури рівновага зміщується праворуч, у газовій фазі за температури вище $40^\circ C$ N_2O_3 практично повністю розкладається.

При взаємодії з водою нітроген(III) оксид утворює нітритну кислоту:



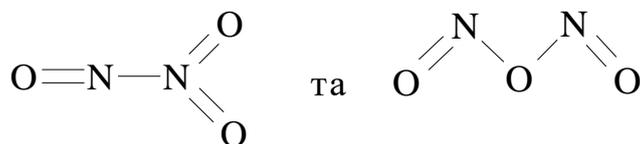
яка дуже швидко розкладається:



А при взаємодії з лугами у водних розчинах утворює нітрити відповідних металів:

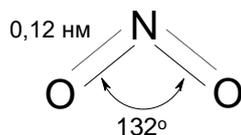


Кристали N_2O_3 складаються зі стабільної модифікації ONNO_2 та не стабільної ONONO :

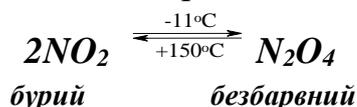


NO_2 – газ бурого кольору з різким запахом. Він отруйний, бо сильно подразнює дихальні шляхи.

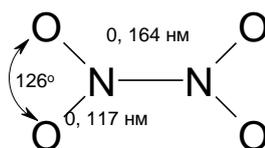
Молекула NO_2 має кутову будову:



Молекули NO_2 в парі частково димеризовані:



Рідкий та твердий нітроген(IV) оксид безбарвний, складається з молекул N_2O_4 такої будови:



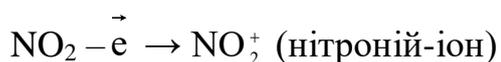
Нітроген(IV) оксид утворюється при окисленні нітроген(II) оксиду киснем повітря. У лабораторних умовах його отримують дією на мідь концентрованою нітратною кислотою:



або при термічному розкладі нітратів важких металів, використовуючи для цього, зазвичай, плюмбум(II) нітрат:

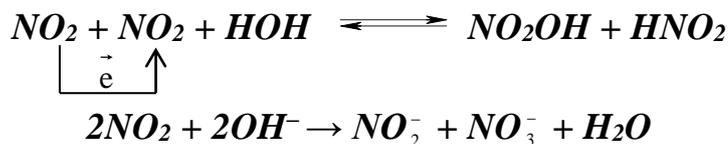


Молекула NO_2 виявляє окисні та відновні властивості:

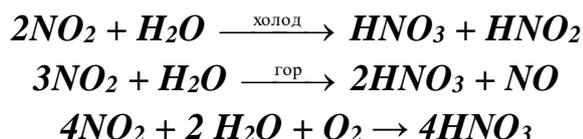




Ці перетворення визначають здатність NO_2 до диспропорціонування за взаємодії з водою або лугами:

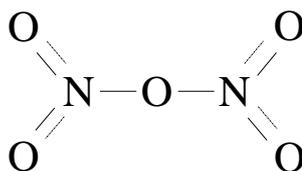


При взаємодії з водою NO_2 реагує як кислотний оксид, утворюючи в залежності від умов різні продукти:

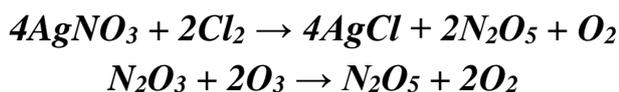


Нітроген(IV) оксид хімічно активний, у його атмосфері горять вугілля, сірка, фосфор.

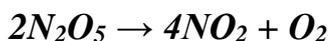
N_2O_5 – біла кристалічна речовина з температурою сублимації $+33^\circ\text{C}$. Молекула нітроген(V) оксиду утворена іонами NO_2^+ та NO_3^- . У газовій фазі молекула N_2O_5 має структуру:



Нітроген(V) оксид отримують дегідратацією нітратної кислоти фосфорним ангідридом або за реакціями:



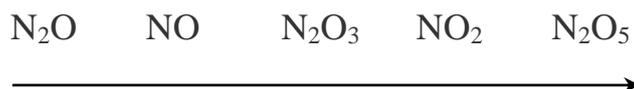
За кімнатної температури нітроген(V) оксид поступово розкладається:



При взаємодії з водою нітроген(V) оксид утворює відповідну кислоту:



Порівняння властивостей оксигенвмісних сполук нітрогену показує, що в ряду



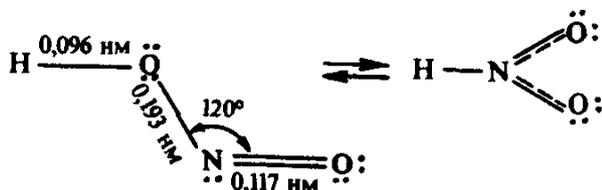
- 1) збільшуються кислотні властивості;
- 2) збільшуються окисні властивості;
- 3) зменшується термічна стійкість.

3.3.8 Оксигенвмісні кислоти Нітрогену

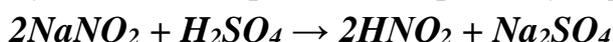
Нітритна кислота й нітрити

Гідроген діоксонітрат(III) HNO_2 існує лише у водному розчині, який є нітратною або азотистою кислотою.

Для нітратної кислоти відомі дві таутомерних структури:



Цю кислоту отримують дією на розчини нітритів сульфатної кислоти:



Нітритна кислота належить до слабких кислот:



HNO_2 існує лише у розведених розчинах. При концентруванні розчину або його нагріванні нітритна кислота розкладається:



Солі HNO_2 – нітрити, походять від обох форм: нітрити активних металів генетично пов'язані з першою структурою (зв'язок через атом Оксигену), а нітрити важких металів – з другою, тобто метал безпосередньо пов'язаний з Нітрогеном.

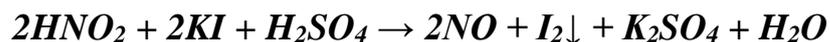
Нітрити лужних металів отримують нагріванням нітратів з такими відновниками, як вугілля, свинець, залізо тощо:



У промисловості використовують реакцію взаємодії оксидів нітрогену з відповідним розчином луку:

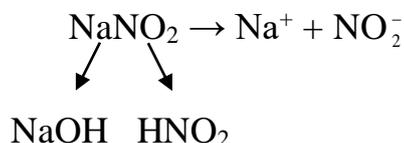


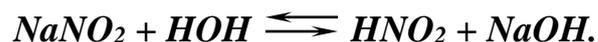
Похідні нітрогену(III) виявлять як відновні, так й окисні властивості. Під дією відновників сполуки нітрогену(III) відновлюються зазвичай до NO , а в реакціях з окисниками – окиснюються до NO_3^- , наприклад:



Нітрити в розчинах поступово окислюються, переходячи у нітрати.

Зазвичай у розчинах нітритів лужне середовище, в наслідок проходження процесу гідролізу:

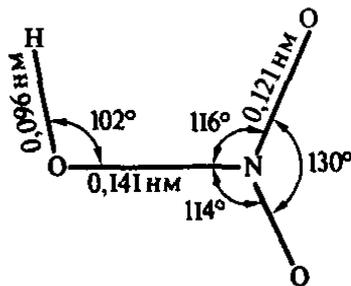




Нітратна кислота та нітрати

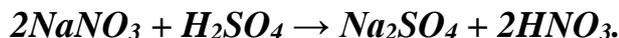
За звичайних умов гідроген тріоксонітрат(V) HNO_3 – безколірна рідина з температурою кипіння $+84^\circ\text{C}$ і температурою плавлення $-41,6^\circ\text{C}$.

Молекула HNO_3 має наступну будову:

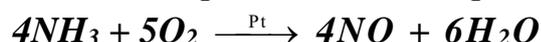


З водою HNO_3 змішується в будь-яких співвідношеннях. Це сильна кислота, що називають нітратною або азотною кислотою.

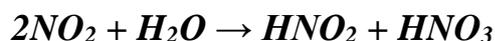
У лабораторії HNO_3 отримують дією концентрованої сульфатної кислоти на натрій нітрат:



Промислове виробництво HNO_3 проводять способом Освальда. Суміш аміаку й повітря пропускають над гарячим каталізатором:



Суміш нітрозних газів пропускають крізь башти поглинання, де вона взаємодіє з водою та киснем повітря:



У водному розчині молекули HNO_3 дисоціюють на іони гідрогену та плоскі симетричні іони NO_3^- . За концентрації 0,1 моль/л ступінь дисоціації HNO_3 більша 90%, тобто вона є сильною кислотою.

Відмітною властивістю HNO_3 є її велика окисна здатність:



З концентрованою нітратною кислотою реагують практично всі елементи періодичної системи за винятком благородних газів, Au, Pt і

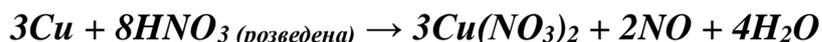
чотирьох платинових металів. Ряд металів, зокрема Fe, Cr, Al, пасивують в концентрованій, HNO₃ однак легко розчиняються у розведеній.

Нітратна кислота діє практично на усі метали, перетворюючи їх в нітрати, а деякі – на оксиди. Як окисник HNO₃ може відновлюватися до різноманітних продуктів:

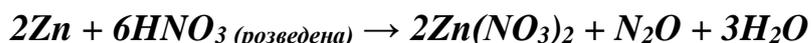


Зазвичай процес відновлення HNO₃ протікає в декількох паралельних напрямках, у результаті утворюється суміш різноманітних продуктів відновлення. Яка з цих речовин утвориться в переважній кількості, тобто наскільки глибоко відновиться нітратна кислота в тому чи іншому випадку, залежить перш за все, від концентрації кислоти, а також від природи відновника, від умов реакції.

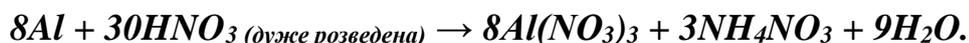
У реакціях з концентрованою HNO₃ частіше за все утворюється нітроген(IV) оксид. У результаті взаємодії з розведеною HNO₃ з малоактивними металами утворюється нітроген(II) оксид:



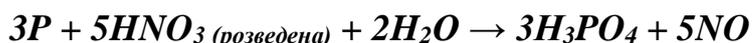
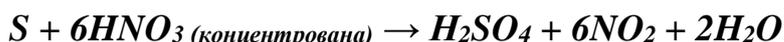
У випадку більш активних металів утворюється N₂O:



Дуже розведена кислота при взаємодії з активними металами, наприклад, магнієм, цинком, алюмінієм утворює іон амонію:



При окисненні неметалів концентрована нітратна кислота відновлюється до NO₂, а розведена – до NO.



При кімнатній температурі й під дією сонячного світла HNO₃ повільно розкладається:

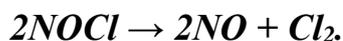


Утворений нітроген(IV) оксид, розчинюючись в кислоті, забарвлює її в жовтий колір, а при значних концентраціях – у червоний.

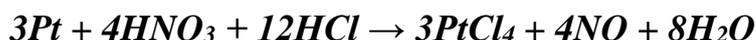
Суміш концентрованої нітратної та хлоридної кислот у співвідношенні 1:3 (за об'ємом) називають *царською водкою*. Вона утворює нітрозилхлорид та вільний хлор:



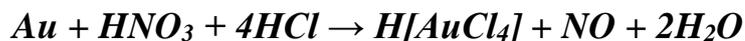
Нітрозилхлорид є проміжним продуктом реакції та розкладається:



Хлор на момент утворення складається з атомів, що зумовлює велику окисну здатність царської водки. Наприклад:



У надлишку хлоридної кислоти утворюється відповідна комплексна сполука:

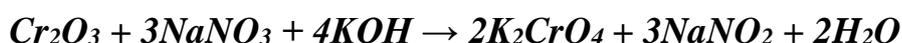


Солі нітратної кислоти називають *нітратами*. Нітрати лужних та лужно-земельних металів і амонію ще називають селітрами. Практично всі нітрати добре розчиняються у воді.

Зазвичай нітрати отримують розчиненням металів у нітратній кислоті або взаємодією HNO_3 з гідроксидами чи карбонатами у водних розчинах:



Завдяки здатності відщеплювати O_2 за високих температур нітрати є сильними окисниками:



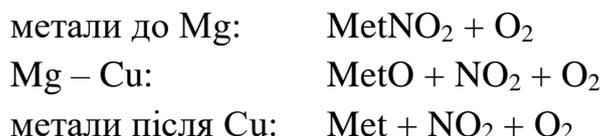
Однак іони NO_3^- в лужному середовищі відновлюються значно гірше, ніж у кислому:



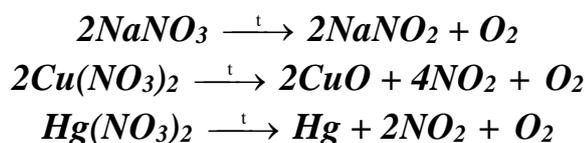
Водні розчини нітратів у більшості випадків не виявляють окисних властивостей. Нітрати в них відновлюються лише під дією сильних відновників, наприклад:



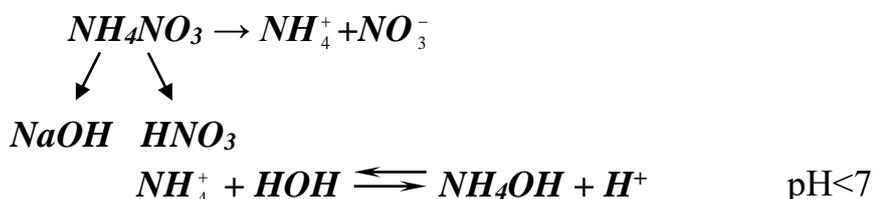
При нагріванні під атмосферним тиском усі нітрати розкладаються, характер розкладу визначається природою катіона:



Наприклад:



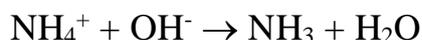
Відношення до води нітратів визначається катіоном, що входить до складу солі. Якщо сіль утворена катіоном сильної основи, то такий нітрат не гідролізує та рН розчину дорівнює 7. Якщо сіль утворена катіоном слабкої основи, то гідроліз проходить по катіону, а розчин відповідно має кисле середовище. Наприклад:





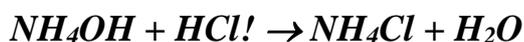
3.3.9 Якісні реакції для визначення сполук Нітрогену

NH₄⁺



Аміак визначають:

- а) за запахом нашатирю;
- б) за зміною кольору вологого лакмусового (фенолфталеїнового) папірця, що тримають над пробіркою;
- в) за білим "димом" амоній хлориду, який утворюється, якщо до пробірки з розчином NH₄OH піднести скляну паличку, змочену концентрованою хлоридною кислотою.

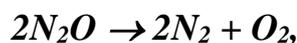


N₂

Азот визначають наступним чином: при введенні у пробірку з азотом палаючої скіпки, вона гасне.

N₂O

N₂O при високій температурі розкладається на азот і кисень



тому тліюча скіпка спалахує за наявності N₂O.

NO

а) NO – безбарвний газ, який збирають у пробірці над водою, бо безбарвний нітроген(II) оксид під дією кисню повітря утворює нітроген(IV) оксид бурого кольору:



б) при пропусканні нітроген(II) оксиду крізь розчин ферум(II) сульфату, останній набуває бурого кольору внаслідок утворення пентаакванітрозилферум(II) сульфату:



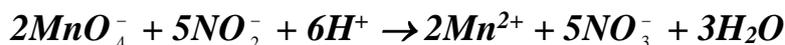
При нагріванні ця сполука розкладається, розчин знебарвлюється.

NO₂⁻

а) окиснення іодид-іонів у слабкислому середовищі. Одержаний у реакції йод визначають екстракцією толуолом або дією розчину крохмалю:

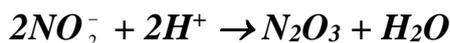


б) відновлення калій перманганату за наявності розведеної сульфатної кислоти (для прискорення реакції, розчин нагрівають):



За наявності NO_2^- розчин калій перманганату знебарвлюється;

в) при додаванні до розчину з NO_2^- розведеної сульфатної кислоти утворюється розчин синього кольору (N_2O_3) й одночасно спостерігають утворення газу бурого кольору (NO_2).



NO_2

NO_2 – газ бурого кольору, розчин якого має кислотні властивості, що визначаються за допомогою індикаторів:



NO_3^-

а) відновлення NO_3^- до аміаку Zn або Al у лужному середовищі:

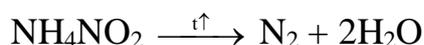


б) відновлення NO_3^- до нітрит-іону цинком у середовищі оцтової кислоти.



Утворення NO_2^- визначають додаванням KI і крохмалю або толуолу.

Якщо одночасно в розчині знаходяться нітрат- і нітрит-іони, то для визначення нітрат-іонів необхідно спочатку вилучити з розчину нітрит-іони. Для цього розчин обережно нагрівають з твердими солями амонію – амоній хлоридом або сульфатом. При цьому утворюється сіль NH_4NO_2 , яка при нагріванні розпадається:

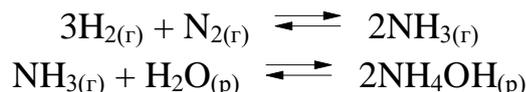


3.4 Питання та завдання з теми «Азот і сполуки Нітрогену»

1. Виходячи з будови атома Нітрогену, намалюйте схему перекривання електронних хмар в молекулі азоту за методом валентних зв'язків. Вкажіть типи зв'язків в молекулі, охарактеризуйте її хімічну активність. Наведіть приклади реакцій.
2. Максимальні ступінь окислення Нітрогену +5, а максимальна електронна валентність дорівнює чотирьом. Як пояснити цю суперечність? Наведіть приклади сполук Нітрогену, в яких його електронна валентність

максимальна і вкажіть його ступінь окиснення в цих сполуках.

3. Як поводить себе амоній нітрат при: а) нагріванні, б) розчиненні у воді. Напишіть рівняння реакцій, вкажіть типи реакцій.
4. Методом валентних зв'язків показати утворення молекул N_2 і NH_4^+ . Вказати тип зв'язку.
5. Поясніть, чому азот з більшою, ніж хлор, електронегативність, є інертною речовиною? За яких умов він взаємодіє з киснем, воднем, вуглецем, галогенами, металами?
6. Як зміниться стан рівноваги в наведених реакціях з підвищенням тиску?



Написати вирази констант рівноваги для кожної системи.

7. В який бік зміститься хімічна рівновага у реакції
$$2NO_{2(r)} \rightleftharpoons O_{2(r)} + 2NO_{(r)} - Q$$
при а) охолодженні; б) збільшенні тиску в системі; в) збільшенні кількості кисню?
8. В який бік зміститься хімічна рівновага у реакції
$$N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)} + Q$$
при а) нагріванні; б) збільшенні тиску в системі; в) збільшенні кількості водню у системі?
9. Напишіть рівняння реакцій термічного розкладу нітратів натрію, кадмію, аргентуму. Який тип окисно-відновних реакцій?
10. Алюміній і магній, що не взаємодіють при звичайних умовах з водою, взаємодіють з водним розчином хлориду амонію. Чому? Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.

11. Напишіть графічну формулу гідроксиламіна та рівняння:

- а) рівноваги у водному розчині,
- б) взаємодії з хлоридною кислотою.

12. Як можна очистити нітратну кислоту від домішки

- а) сульфатної кислоти,
- б) хлоридної кислоти?

Відповідь обґрунтуйте рівняннями реакцій.

13. Скільки хімічних зв'язків, який їх характер та механізм утворення в молекулі NH_3 та іоні NH_4^+ ? Наведіть валентні схеми. Яка валентність Нітрогену в NH_3 та NH_4^+ ?
14. Наведіть електронні формули атома Нітрогену. Виходячи з електронної будови поясніть, яку максимальну валентність виявляє Нітроген у сполуках.

15. За допомогою електронних формул р-елементів V групи поясніть відмінність Нітрогену від інших елементів цієї групи, головної підгрупи.
16. Яким чином відбувається фіксація основної кількості атмосферного азоту? Назвіть основні етапи цього процесу.
17. Поясніть механізм утворення зв'язку в молекулі N_2 .
18. Опишіть криогенний спосіб отримання азоту.
19. Наведіть схему будови молекули аміаку за методом валентних зв'язків.
20. В якому гібридному стані знаходиться атом Нітрогену в молекулі NH_3 ? Виходячи з цього, наведіть геометричну будову молекули аміаку.
21. Наведіть схему утворення катіона амонію.
22. Поясніть, чому аміак дуже добре розчиняється у воді.
23. Які типи реакцій характерні для аміаку; напишіть приклади.
24. Чи можна для осушування газоподібного аміаку використовувати: сульфатну кислоту, кальцій хлорид, фосфор(V) оксид? Відповідь поясніть.
25. До якого типу електролітів відносять NH_4OH ? Наведіть вираз та значення константи дисоціації цієї основи.
26. Як гідролізують солі NH_4^+ ? Поясніть це на прикладах гідролізу солей NH_4NO_3 та $(NH_4)_2CO_3$.
27. Аміак можна отримати безпосередньо нагріванням амоній фосфату, однак при його отриманні з амоній хлориду останній необхідно змішати з лугом. Чому?
28. Як з водню, хлору й азоту добути амоній хлорид? Напишіть рівняння реакцій.
29. Запишіть реакції термічного розкладу солей: $(NH_4)_2CO_3$; NH_4NO_3 ; $(NH_4)_2SO_4$; $(NH_4)_2HPO_4$; $(NH_4)H_2PO_4$.
30. Що таке нітриди? Які типи нітридів існують? Наведіть приклади.
31. Опишіть геометричну будову молекул гідразину і поясніть їх полярність, донорні властивості і здатність до утворення водневих зв'язків між собою і з молекулами води при розчиненні гідразину в воді. Напишіть рівняння реакцій гідразину з хлоридною та сульфатною кислотами і назви продуктів цих реакцій.
32. Напишіть рівняння реакцій одержання гідразину, гідроксиламіну, азидної кислоти.
33. Який ступінь окиснення та валентність має Нітроген у сполуках NH_2OH та N_2H_4 ? Наведіть структурні формули цих сполук.
34. Поясніть, чому NH_2OH та N_2H_4 мають окисно-відновну амфотерність.
35. Чим пояснюється застосування гідразину як ракетного палива, а гідроксиламіну – в якості відновника металів з оксидів і солей?

- Обчисліть тепловий ефект реакції горіння гідразину. Напишіть рівняння реакції гідроксиламіну з аргентум(I) оксидом.
36. Поясніть, як змінюються основні властивості в ряду $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{H}_4\text{-NH}_2\text{OH}$. У відповіді навести константи дисоціації відповідних сполук.
37. Як відрізнити амоній сульфат від гідразоній сульфату?
38. Які ступені окиснення має Нітроген у молекулі HN_3 ? Як це впливає на окисно-відновні властивості цієї кислоти?
39. Азидоводород необмежено розчиняється у воді, в розбавлених розчинах є слабкою кислотою, в безводному стані вибухає при струсі та зіткненні з нагрітими предметами. Поясніть ці властивості HN_3 , виходячи з будови його молекули і будови азид-іона.
40. Наведіть приклади розчинних, нерозчинних, іонних, ковалентних і комплексних азидів. Напишіть рівняння реакції вибухового розкладання натрій азиду. Обчисліть масу NaN_3 , при розкладанні якої виділяється 22,4 л (н.у.) азоту.
41. Скільки оксидів утворює Нітроген? Які з них відносяться до солетворних, а які – до несолетворних? Напишіть рівняння реакцій солетворних оксидів з водою і калій гідроксидом.
42. Поясніть, чому N_2O не належить до класу оксидів.
43. Як утворюється нітрозилсульфатна кислота?
44. Наведіть солетвірні оксиди Нітрогену та кислоти, що їм відповідають.
45. Чи відбуваються реакції нітроген(II) оксиду й нітроген(IV) оксиду з розчином ферум(II) сульфату.
46. Нітроген(II) оксид можна висушити, пропускаючи його над твердим натрій гідроксидом. Чому цим способом не можна висушити нітроген(IV) оксид?
47. Чи зміниться електропровідність води, якщо розчинити в ній:
- азот,
 - нітроген (IV) оксид?
- Відповідь обґрунтуйте рівняннями реакцій.
48. Надані наступні речовини: азот, аміак, натрій гідроксид, кисень і сульфатна кислота. Напишіть рівняння усіх можливих реакцій, обираючи речовини попарно.
49. Опишіть таутомерні форми нітритної кислоти й наведіть приклади нітритів, що відповідають кожній формі.
50. Опишіть утворення хімічних зв'язків і будову молекули HNO_2 й іона NO_2^- . Поясніть, чому нітритна кислота розкладається при кімнатній температурі, а її солі (нітрити) – при нагріванні.
51. Як одержати нітратну кислоту з повітря й води?

52. Опишіть за методом валентних зв'язків (ВС) утворення хімічних зв'язків в молекулі HNO_3 . Чому рівні стехіометрична валентність, ступінь окиснення і електронна валентність кожного елемента в цій сполуці?
53. Які чинники та яким чином впливають на продукти взаємодії нітратної кислоти з металами?
54. За значеннями стандартних окисно-відновних потенціалів оцініть, до яких ступеней окиснення нітратна кислота може окиснювати залізо (до +2 або +3), олово (до +2 або +4), свинець (до +2 або +4), марганець (до +2, +4 або +7). Напишіть рівняння реакцій.
55. Напишіть реакції взаємодії концентрованої нітратної кислоти з а) йодом; б) оловом; в) сіркою.
56. Напишіть реакції взаємодії розведеної нітратної кислоти з а) цинком; б) оловом; в) магнієм.
57. Чому такі метали, як залізо, алюміній та хром не взаємодіють з концентрованою нітратною кислотою?
58. Напишіть рівняння реакцій взаємодії концентрованих нітратної та хлоридної кислот.
59. Чи впливає додавання фторидної кислоти до HNO_3 на окисні властивості нітратної кислоти? Чому ніобій, тантал, вольфрам і кремній, стійкі в нітратній кислоті і царській горілці, взаємодіють з сумішшю нітратної і фторофторидної кислот? Напишіть рівняння реакцій.
60. Опишіть відношення $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ та KNO_3 до води. Яку реакцію середовища будуть мати розчини цих солей?
61. Від яких факторів залежать продукти термічного розкладу нітратів металів? Наведіть рівняння термодеструкції нітратів а) натрію; б) барію; в) плюмбуму(II);
62. Наведіть вирази для константи рівноваги реакції. Визначіть, куди зміститься рівновага при а) збільшенні температури? б) зменшенні тиску?
- $$1) \text{N}_2 (\text{газ}) + \text{O}_2 (\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NO} (\text{газ}) + \Delta H$$
- $$2) 2\text{NO}_2 (\text{газ}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{газ}) - \Delta H$$
- $$3) 2\text{NO} (\text{газ}) + \text{O}_2 (\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{газ}) - \Delta H$$
- $$4) \text{N}_2 (\text{газ}) + 3\text{H}_2 (\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{газ}) - \Delta H$$
- Які з цих процесів проходять зі зменшенням ентропії реакції? Пояснення наведіть без розрахунків ΔS .
63. З галогенами азот утворює стійкий фторид, нестійкі хлорид й іодид, а також сполуки з Фтором, Хлором і Бромом, в яких містяться не тільки Нітроген і галоген, але і Оксиген. Напишіть формули, назви та реакції отримання цих сполук.

Рівняння

Запишіть рівняння в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

- | | |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 2. $\text{NOBr}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 3. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow$ | 4. $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 5. $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 6. $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 7. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow$ | 8. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ |
| 9. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 10. $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ |
| 11. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 12. $\text{NO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 13. $\text{NCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 14. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{надл.})} \rightarrow$ |
| 15. $\text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 16. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{нестача})} \rightarrow$ |
| 17. $\text{HNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | 18. $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |

Закінчіть рівняння реакцій, вкажіть окисник і відновник:

- | | |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{HNO}_3 + \text{Mg} \rightarrow$ | 2. $\text{NH}_3\text{OHCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \dots$ |
| 3. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{I}_2 \rightarrow$ | 4. $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 5. $\text{NH}_3 + \text{KBrO} \rightarrow$ | 6. $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 7. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 \rightarrow$ | 8. $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 9. $\text{NO} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$ | 10. $\text{Zn} + \text{KNO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 11. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow$ | 12. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 13. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{I}_2 \rightarrow$ | 14. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 15. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 16. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 17. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{NaClO} \rightarrow$ | 18. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 19. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow$ | 20. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{Al} + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 21. $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 22. $\text{KN}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ |
| 23. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 \rightarrow$ | 24. $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 25. $\text{HN}_3 + \text{Fe} \rightarrow$ | 26. $\text{HN}_3 + \text{HI} \rightarrow$ |
| 27. $\text{HN}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow$ | 28. $\text{HN}_3 + \text{Pt} + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 29. $\text{HNO}_2 + \text{Ba} \rightarrow$ | 30. $\text{HNO}_2 + \text{HI} \rightarrow$ |
| 31. $\text{HNO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ | 32. $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \rightarrow$ |
| 33. $\text{NaNO}_2 + \text{NaBrO} \rightarrow$ | 34. $\text{NaNO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 35. $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{Te} \rightarrow$ | 36. $\text{NaNO}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 37. $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 38. $\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow$ |
| 39. $\text{NOCl} + \text{O}_3 \rightarrow$ | 40. $\text{NaNO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow$ |
| 41. $\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow$ | 42. $\text{NOCl} + \text{AgF} \rightarrow$ |

В завданнях **1-21** вказані перетворення. Запишіть рівняння реакцій в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді.

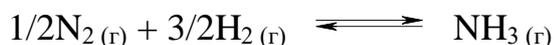
1. $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3$
2. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
3. $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$
4. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{NH} \rightarrow \text{Na}_3\text{N} \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
5. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \xrightarrow{+\text{Ca}(\text{OH})_2}$
6. $\text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 \xrightarrow{+\text{KMnO}_4}$
7. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_2 \xrightarrow{+\text{KI}+\text{H}_2\text{SO}_4}$
8. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{N}_2$
9. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{N}_2$
10. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \xrightarrow{+\text{Ca}(\text{OH})_2}$
11. $\text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 \xrightarrow{+\text{KMnO}_4}$
12. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_2 \xrightarrow{+\text{KI}+\text{H}_2\text{SO}_4}$
13. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NOCl} \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{KNO}_2$
14. $\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$
15. Азот \rightarrow аміак \rightarrow амоній сульфат \rightarrow аміак \rightarrow азот \rightarrow нітроген(II) оксид;
16. Аміак \rightarrow азот \rightarrow магній нітрид \rightarrow аміак \rightarrow амоній хлорид \rightarrow аміак;
17. Азот \rightarrow аміак \rightarrow нітроген(II) оксид \rightarrow нітратна кислота \rightarrow амоній нітрат;
18. Нітратна кислота \rightarrow купрум(II) нітрат \rightarrow нітроген(IV) оксид \rightarrow калій нітрит \rightarrow калій нітрат \rightarrow аміак;
19. Аргентум(I) нітрат \rightarrow нітратна кислота \rightarrow амоній нітрат \rightarrow нітроген(I) оксид;
20. Нітроген(III) оксид \rightarrow натрій нітрит \rightarrow натрій нітрат \rightarrow нітратна кислота \rightarrow нітроген(IV) оксид \rightarrow барій нітрат;
21. Нітратна кислота \rightarrow нітроген(V) оксид \rightarrow нітратна кислота \rightarrow нітроген(II) оксид;

3.5 Розрахункові задачі з теми «Азот і сполуки Нітрогену»

1. Розрахуйте масу літій нітриду, що можна отримати за взаємодії металічного літію масою 7 г з азотом. Який об'єм азоту (н.у.) для цього необхідно використати?
2. Якщо змішати і нагріти насичені розчини амоній хлориду і натрій нітриту, то виділиться азот. Напишіть рівняння реакції. Скільки грамів насичених розчинів тієї та іншої солі треба взяти для отримання 10 л

азоту (н.у.) якщо вони приготовані при температурі 20°C, при якій коефіцієнти розчинності NH₄Cl і NaNO₂ рівні 37,2 і 84,5?

3. Які об'єми (н.у.) водню і азоту теоретично необхідні для отримання: а) одного м³ газоподібного аміаку; б) однієї тонни рідкого аміаку; в) однієї тонни 25% -го розчину NH₃?
4. Розрахуйте масу та об'єм аміаку, який необхідний для відновлення міді з купрум(II) оксиду масою 50 г.
5. Суміш кальцій гідроксиду масою 111 г та амоній нітрату масою 200 г ретельно перемішали та нагріли. Розрахуйте об'єм газу, що утворився за нормальних умов.
6. Які об'єми (н.у.) водню і азоту теоретично необхідні для отримання: а) одного м³ газоподібного аміаку; б) однієї тонни рідкого аміаку; в) однієї тонни 25% -го розчину NH₃?
7. Обчисліть енергію Гіббса і константу рівноваги при 25 °C і 500 °C реакції:



Чому в промисловості синтез аміаку проводять при 450-500°C? Який фактор, крім термодинамічної, впливає на вибір умов синтезу аміаку?

8. Обрахуйте масу азоту й водню, які необхідні для синтезу аміаку, що необхідний для приготування 100 л аміачної води (25 %-й розчин аміаку).
9. У лабораторіях аміак отримують нагріванням суміші амоній хлориду з гашеного вапном. Які маси NH₄Cl, що містить 5% домішок, і вапна, містить 10% домішок, будуть потрібні для отримання 10 л 25%-о розчину аміаку ($\rho = 910 \text{ кг/м}^3$).
10. Опишіть фізичні властивості аміаку. Чому він має температуру кипіння, яка не відповідає його невеликою молекулярною масою? Обчисліть щільність аміаку за воднем, повітрям, азоту і абсолютну щільність. Поясніть, чому молярний об'єм аміаку (22,089 л/моль) менше мольного об'єму ідеального газу (22,414 л/моль).
11. Густина аміачної води становить 0,9 г/дм³; вихід аміаку становить 20% від теоретично можливого.
12. Обчисліть молярну концентрацію і рН розчину, отриманого при розчиненні 1,12 л аміаку в одному літрі води.
13. На отримання однієї тонни амоній сульфату завод витрачає 970 кг 78% -й сульфатної кислоти і 270 кг аміаку. Які втрати H₂SO₄ і NH₃ на заводі?
14. Всі оксиди Нітрогену взаємодіють з розпеченої міддю, утворюючи купрум(II) оксид і азот. Яка формула оксиду Нітрогену, якщо маса отриманого купрум(II) оксиду склала 0,7105 г, а азоту виділилося 200 мл (н.у.).
15. Нітроген(IV) оксид утворюється з нітроген(II) оксиду за оборотною реакцією:



Обчисліть все термодинамічні характеристики (ΔH° , ΔS° , ΔG°) цієї реакції за стандартних умов і температуру, при якій константа рівноваги дорівнює одиниці. Поясніть, чому швидкість цієї реакції з підвищенням температури зменшується.

16. Розрахуйте масу гарячого концентрованого розчину нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 98 %, що необхідний для взаємодії з 32 міді.
17. Знайдіть масу 55 % розчину нітратної кислоти, що утворюється з 1 кг нітроген(IV) оксиду, якщо вихід кислоти складає 98 % від теоретично можливого.
18. Наважку суміші порошоків міді та алюмінію масою 25 г обробили надлишком гарячої концентрованої нітратної кислоти. В результаті реакції утворилося 8,96 л (н.у.) газу. Розрахуйте масові частки металів у вихідній суміші.
19. У лабораторних умовах нітратну кислоту іноді отримують взаємодією її солей з сульфатною кислотою. Який об'єм 2 М HNO_3 можна отримати з 127,5 г NaNO_3 , якщо вихід кислоти становить 80%?
20. Скільки грамів води треба додати до 200 г розчину з масовою часткою нітратної кислоти 60 %, щоб одержати розчин з масовою часткою 5 %.
21. Оксид, що відповідає нітратній кислоті можна добути взаємодією нітроген(IV) оксиду з озоном. Який об'єм O_3 треба взяти для окислення за нормальних умов 4,2 л NO_2 ?
22. Виходячи з термохімічного рівняння реакції гідратації нітроген(V) оксиду

$$\text{N}_2\text{O}_5_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{рід.})} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3_{(\text{рід.})} + 19,7 \text{ кДж/моль}$$
 розрахуйте кількість теплоти, що утворилася внаслідок гідратації 27 г наданого оксиду.
23. При розчиненні нітроген(IV) оксиду у воді утворюється суміш двох кислот. Складіть рівняння реакції та розрахуйте масові частки кислот у розчині, який отримано при розчиненні 5 л (н.у.) цього оксиду в 12 л води.
24. Обчисліть маси натрій нітриту й натрій нітрату, що отримані за взаємодії надлишку нітроген(IV) оксиду зі 150 мл 20%-ого розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,22 \text{ г/мл}$).
25. Відомо що золото не розчиняється в нітратній кислоті, однак його можна розчинити в «царській водці». Напишіть рівняння відповідної реакції та розрахуйте масу 98%-ої нітратної кислоти та об'єм 30%-го розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,15 \text{ г/мл}$), що необхідні для розчинення 3,94 г золота.
26. Порох являє собою суміш калійної селітри, сірки та вугілля. Реакцію горіння можна описати схемою:



Розрахуйте які маси калій нітрату, вугілля та сірки необхідні для отримання 100 г порошу.

27. За взаємодії 33 г амоній сульфату, який містить 20% домішок, з натрій гідроксидом виділився газ, який прореагував з розчином, що містить 39,2 г ортофосфатної кислоти. Яка сіль утворилась?
28. Визначте масову частку розчину нітратної кислоти з молярною концентрацією 12,2 моль/л ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$).
29. Який об'єм розчину KMnO_4 з молярною концентрацією 0,05 моль/л необхідний для окиснення у кислому розчині 25 мл розчину KNO_2 з молярною концентрацією 0,1 моль/л.
30. Завод виробляє за добу 120 т амоній нітрату. Яка добова потреба заводу в аміаку (0°C , 101,3 кПа) та нітратній кислоті з масовою часткою 60 %?
31. Який об'єм нітроген(II) оксиду ($t=20^\circ\text{C}$, $P=100 \text{ кПа}$) можна одержати при реакції 1 л розчину нітратної кислоти з масовою часткою 3 % ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) з міддю.
32. Який об'єм розчину калій перманганату з масовою часткою 5 % ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) треба витратити для одержання 10 л азоту (н.у.) у реакції з гідразином в присутності сульфатної кислоти.
33. Константа дисоціації нітритної кислоти дорівнює $5,1 \cdot 10^{-4}$. Обчисліть ступінь дисоціації HNO_2 в розчинах з молярною концентрацією 0,1 М, 0,01 М і $1 \cdot 10^{-3}$ М; обчисліть також рН цих розчинів. За результатами розрахунків зробіть висновок.
34. Скільки грамів води треба додати до 20 г розчину з масовою часткою нітратної кислоти 6 %, щоб одержати розчин з масовою часткою 0,1 % ($\rho=1 \text{ г/см}^3$). Знайти рН цього розчину.
35. До 300 г розчину нітратної кислоти з масовою часткою 2,52 % додали 200 г розчину натрій карбонату з масовою часткою 6,36 %. Визначте склад утворених продуктів реакції.
36. Який об'єм аміаку (н.у.) та яка маса розчину нітратної кислоти з масовою часткою 45 % необхідні для одержання 1 т амоній нітрату?
37. Який об'єм розчину KOH з молярною концентрацією еквівалента 0,4 моль/л необхідний для поглинання 23 л нітроген(IV) оксиду (н.у.)?
38. Яку масу розчину нітратної кислоти з масовою часткою 55 % можна отримати з 1 т аміаку, якщо вихід продукту окиснення становить 98 %.
39. Який об'єм газу при $t=25^\circ\text{C}$ та $P=120 \text{ кПа}$, можна одержати за взаємодії 100 мл розчину нітратної кислоти з масовою часткою 30 % ($\rho=1,15 \text{ г/см}^3$) з міддю.

40. Який об'єм газу при $t=250^{\circ}\text{C}$ та $P=101,3$ кПа, можна одержати термічним розкладанням 1 кг амоній нітрату, якщо вихід становить 93%?
41. Яка маса пентаакванітрозилферум(II) сульфату може бути отримана при взаємодії 3л нітроген (II) оксиду ($t=25^{\circ}\text{C}$ та $P=100$ кПа) з ферум(II) сульфатом у водному розчині?
42. Знайдіть ступінь дисоціації та рН розчину гідроксиламіну з молярною концентрацією 0,1 моль/л. $K_d = 1,7 \cdot 10^{-8}$
43. Який об'єм нітроген(IV) оксиду ($t = 30^{\circ}\text{C}$, $P = 95$ кПа) можна одержати при реакції 0,5 л розчину нітратної кислоти з масовою часткою 60 % ($\rho=1,4$ г/см³) з міддю.
44. Який об'єм розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією 2 моль/л необхідний для повного поглинання 15 л нітроген(IV) оксиду за 30°C та 100кПа.
45. Скільки мілілітрів 60 % нітратної кислоти ($\rho=1,4$ г/см³) треба взяти для того, щоб приготувати 1 л розчину з молярною концентрацією 2 моль/л ?
46. Скільки грамів калій перманганату можна відновити у 0,2 л розчину натрій нітриту з молярною концентрацією 0,5 моль/л у кислому середовищі?
47. Змішали два розчини, що містять відповідно HNO_3 кількістю речовини 5 моль та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кількістю 2 моль. Визначити кількість (в грамах) солі, що утворилася, та реакцію середовища в розчині.
48. Розрахувати масу осаду, що утворився при взаємодії 66,2 г плюмбум(II) нітрату з 75 г калій йодиду.
49. 15 г суміші міді та купрум(II) оксиду обробили нітратною кислотою. Нітроген(IV) оксид, утворений при цьому займає за нормальних умов 6,72 л. Визначити процентний склад суміші.
50. Сполука містить 82,36% Нітрогену та 17,64% Гідрогену. Молекулярна маса 17 г/моль. Визначити хімічну формулу сполуки.
51. Скільки води необхідно додати до 100 мл розчину HNO_3 з масовою часткою 48% ($\rho = 1,3$ г/дм³), щоб одержати розчин з масовою часткою 20%.
52. До 100 мл розчину з масовою часткою нітратної кислоти 80% ($\rho = 1,46$ г/дм³) додали 400 мл води. Одержали розчин з $\rho = 1,128$ г/дм³. Визначити масову частку нітратної кислоти та молярну концентрацію еквіваленту цього розчину.
53. Сплав срібла з золотом спочатку обробили нітратною кислотою, при цьому утворилося 1,57 г AgNO_3 . Залишок сплаву обробили царської горілкою, при цьому утворилося 1,72 г комплексної кислоти. Чому дорівнювала загальна маса сплаву і масові частки срібла і золота в ньому?

54. При прокалюванні наважки нітрату деякого металу масою 18,3 г утворився оксид металу масою 7,5 г. Визначить нітрат якого металу був взятий для прокалювання, якщо відомо що метал двовалентний.
55. Піролюзит (MnO_2) переводять в розчинну форму взаємодією з розплавленою сумішшю KNO_3 з KOH . Яка роль калій нітрату в цій реакції? Напишіть її рівняння і обчисліть теоретичний витрата KNO_3 на взаємодію з одним кілограмом MnO_2 . Визначте, скільки тепла виділяється (або поглинається) в реакції при взаємодії 1 кг MnO_2 ?
56. Нітрати калію, натрію, кальцію і амонію використовуються в якості азотного добрива. Обчисліть масову частку азоту в кожному з них.
57. До порції води масою 475,8 г додали наважку кристалогідрату купрум(II) нітрату $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ масою 24,2 г. Розрахуйте масову частку купрум(II) нітрату в розчині, що утворився.

3.6. Фосфор та елементи підгрупи Арсену

3.6.1 Загальна характеристика Фосфору та елементи підгрупи Арсену

Таблиця 3.3

Електронна будова елементів VA групи

Елемент	Рік відкриття	Походження назви	Атомний номер	Конфігурація зовнішнього шару
Фосфор <i>P</i>	1669	Від грец. « <i>φωσ-φορος</i> » (світлоносний)	15	$3s^23p^5$
Арсен <i>As</i>		Від грец. « <i>αρσενικόν</i> », що походить від перського <i>زرنيخ</i> (царник) (золотистий).	33	$4s^24p^5$
Стибій <i>Sb</i>		від грец. <i>stibi</i> (назва порошку сурм'яного блиску)	51	$5s^25p^5$
Бісмут <i>Bi</i>	1546	Від ново лат. « <i>bismuth</i> », що походить від нім. « <i>Wismuth</i> » – <i>weiße Masse</i> (біла маса)	83	$6s^26p^5$

Хімічна поведінка елементів характеризується наявністю великої кількості ступеней окиснення (від -3 до +5). Однак, в більшості випадків ці ступені окиснення не відповідають величині зарядів іонів, тобто утворення іонних зв'язків р-елементами V групи є неможливим. Виключенням є лише іонні нітриди найбільш активних металів, наприклад Li_3N . В інших випадках відбувається утворення ковалентних зв'язків й, відповідно, вирівнювання зарядів на атомах.

Нітроген, Фосфор, Арсен, Стибій та Бісмут є електронним аналогами, головне квантове число n змінюється монотонно на одиницю. Однак, в характері змін властивостей цих елементів спостерігається вторинна періодичність. При переході від Нітрогену до Фосфору різко змінюються усі властивості атомів. аналогічним чином змінюється спорідненість до електрона та електронегативність. Це призводить до значних відмінностей у хімії сполук Нітрогену й сполук Фосфору. Далі у ряду Фосфор - Арсен є невелика «площадка», що обумовлює близькість властивостей. І далі до Бісмуту властивості змінюються незначно.

В головній підгрупі V групи періодичної системи властивості змінюються більш різко ніж у VIA та VIIA групах. Перший елемент Нітроген - типовий неметал. А завершує групу - Бісмут - більшість властивостей якого характерна для типових металів.

У зв'язаному вигляді **Фосфор** входить до складу багатьох мінералів, головним чином апатитів $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ і фосфатів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Різновиди апатиту складають осадові гірські породи – фосфорити, фосфор входить також до складу білкових речовин у вигляді різних сполук. Вміст фосфору в тканинах мозку становить 0,38%, в м'язах - 0,27%.

Арсен – розсіяний елемент. Миш'як може зустрічатися в самородному стані. Він має вигляд металево блискучих сірих скорлупок або щільних мас, що складаються з маленьких зерняток. Відомо близько 200 арсенвмісних мінералів. У невеликих концентраціях часто міститься в свинцевих, мідних і срібних рудах.

Відомі 33 ізотопи Арсену і, принаймні, 10 збуджених станів ядерних ізомерів. З цих ізотопів стабільний тільки ^{75}As і природний миш'як складається тільки з цього ізотопу. Найбільш довгоживучий радіоактивний ізоотоп ^{73}As має період напіврозпаду 80,3 дня.

Стибій, з одного боку, в природних сполуках має властивості металу і є типовим халькофільним елементом, утворюючи антимоніт. З іншого боку він має властивості металоїда, що проявляються в утворенні різних сульфосолей – бурноніта, буланжеріта, тетраедріта, джемсоніта, піраргіріта та ін З такими металами як мідь, миш'як і паладій, сурма може давати інтерметалічні сполуки.

Природний стибій є сумішшю двох ізотопів: ^{121}Sb (ізоотопна розповсюдженість 57,36%) і ^{123}Sb (42,64%). Єдиний довгоживучий радіонуклід - ^{125}Sb з періодом напіврозпаду 2,76 року, всі інші ізоотопи та ізомери Стибію мають період напіврозпаду, що не перевищує двох місяців.

Бісмут – досить рідкісний метал, його світовий видобуток і споживання ледве перевищує 6000 тонн на рік. У рудах знаходиться як у формі власних мінералів, так й у вигляді домішок в деяких сульфідах і сульфосолях інших металів. В світовій практиці близько 90% всього видобутого вісмуту видобувають одночасно при металургійній переробці свинцево-цинкових, мідних, олов'яних руд і концентратів, що містять соті і іноді десяті частки відсотка Бісмуту.

У природі зустрічається тільки один ізоотоп Вісмуту ^{209}Bi , якій традиційно вважається найважчим із природних стабільних ізоотопів, однак він довго вважався теоретично нестабільним. У 2003 було продемонстровано, дослідниками із Institut d'Astrophysique Spatiale (Франція), було зареєстровано альфа-випромінення ^{209}Bi період напіврозпаду якого склав понад $1,9 \cdot 10^{19}$ років. ^{209}Bi має найдовший період напіврозпаду серед усіх відомих альфа-активних ізоотопів, і один із найдовших серед усіх радіоактивних ізоотопів.

Деякі ізотопи Бісмуту утворюються у природі при розпаді ^{235}U , ^{238}U та ^{232}Th , але вони мають невеликий період напіврозпаду та утворюються у невеликих кількостях. Бісмут має дуже стабільний ядерний ізомер ^{210}Bi з періодом напіврозпаду $3,04 \cdot 10^6$ років.

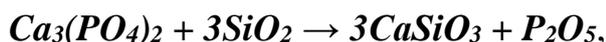
Таблиця 3.4

Знаходження у природі Фосфору та елементів підгрупи арсену

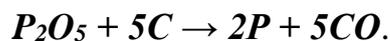
Елемент	Кларк елементу (масова доля, %)	Мінерали та інші сполуки
P	0,09	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ – апатит, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфорит
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	As_2S_3 – аурипигмент, As_4S_4 реальгар, FeAs_2 – миш'яковистий колчедан (льоллінгіт), FeAsS – арсенопірит
Sb	$5 \cdot 10^{-3}$	Sb_2S_3 антимоніт, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ бурноніт, PbCuSbS_3 – тетраедрит, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ – буланжерит
Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	Bi_2S_3 – вісмутовий блиск (бісмутиніт), Bi_2O_3 – бісміт, CuPbBiS_3 – айкініт, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ – $\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4$ – бісмутит, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ – козаліт,

3.6.2 Способи добування Фосфору та елементів підгрупи Арсену

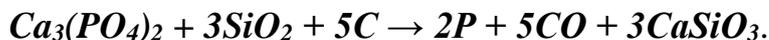
Сировиною для отримання фосфору та його сполук є фосфорити і апатити. Природні сполуки подрібнюють, змішують з піском та вугіллям, а потім нагрівають в електричних пічках без доступу повітря. За високої температури силіцій(IV) оксид витісняє фосфорний ангідрид з фосфориту та утворює з кальцій оксидом легкоплавкий кальцій силікат:



а фосфорний ангідрид відновлюється вугіллям до вільного фосфору:



Додавши обидва рівняння, отримуємо:



Ця реакція ендотермічна, однак вона супроводжується зростанням ентропії. При конденсації отриманих парів утворюється білий фосфор, який при тривалому нагріванні за $280\text{--}340^\circ\text{C}$ переводяться у червоний.

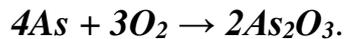
Також відновленню можна піддати інші сполуки Фосфору, наприклад:



Для отримання металевого миш'яку на теперішній час найчастіше нагрівають арсенопірит в муфельних печах без доступу повітря. При цьому вивільняється миш'як, пари якого конденсуються і перетворюються на тверду форму в залізних трубках, що йдуть від печей, і в особливих керамічних приймачах.

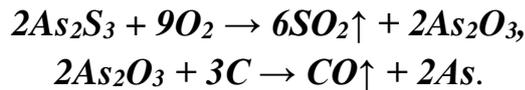


Залишок в печах потім нагрівають при доступі повітря, і тоді миш'як перетворюється на As_2O_3 :

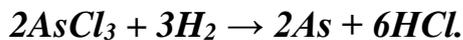


Металевий миш'як виходить в досить незначних кількостях, і головна частина арсенвмісних руд переробляється в білий миш'як, тобто в арсен(III) оксид.

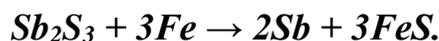
Інший спосіб отримання – випал сульфідних руд з подальшим відновленням оксиду вугіллям:



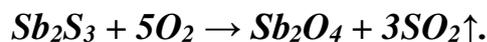
Для напівпровідників миш'як отримують відновленням воднем з дистильованого $AsCl_3$:



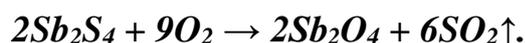
Основний метод отримання сурми – витіснення з стибійвмісних руд:



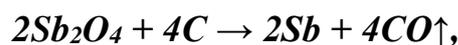
Однак, це метод придатний лише для доволі чистих руд. Для руд, що містять велику кількість пустої породи, спочатку проводять отримання стибій(III) сульфїду. А далі за великої кількості повітря за методом випалювання-відновнення отримують тетроксид стибїю:



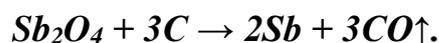
Також випалювання можна проводити за умов помірного доступу повітря, тоді утворюється легкий стибій(III) оксид:



В подальшому отримані оксиди відновлюються вугіллям:

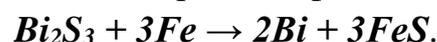


або

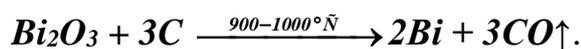


Найчистішу сурму (99,6%) отримують електричним рафінуванням безпосередньо з сульфідних руд.

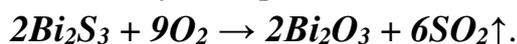
Отримання вісмуту засновано на переробці поліметалічних мідних і свинцевих концентратів і бісмутових руд методами пірометалургії та гідрометалургії. Для отримання вісмуту з сульфідних сполук бісмуту, одержаних при попутної переробці мідних концентратів, використовують осаджувальне плавлення зі залізним скрапом і флюсом:



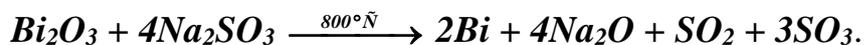
У випадку використання окиснених руд, вісмут відновлюють вуглецем під шаром легкоплавкого флюсу:



Сульфідні руди може бути переведено в оксидні по реакції:



Замість вуглецю може бути використаний натрієвий сульфід, який відновлює бісмут оксид:



Бісмут(III) сульфід може бути відновлений до вісмуту з допомогою соди або за допомогою натрієвого гідроксиду за температури 500-600°C. Реакції цих процесів мають наступний вигляд:



Отримання вісмуту з чорного свинцю, який утворюється при переробці свинцевих концентратів, полягає у виділенні вісмуту з допомогою магнію або кальцію. При цьому вісмут накопичується у верхніх шарах у вигляді CaMg_2Bi_2 . Подальше очищення від Ca і Mg відбувається при переплавці під шаром лугу з добавкою окиснювача (NaNO_3). Отриманий продукт піддають електролізу з отриманням шламу, який переплавляють в чорновій вісмут.

3.6.3 Будова простих речовини Фосфору та елементів підгрупи Арсену

Пніктогени в цілому характеризуються як неметали, проте тільки для N, P і As неметалічні властивості є переважаючими. Для сурми і особливо для вісмуту металеві властивості виражені сильніше, ніж неметалеві. У зв'язку з цим Sb і Bi часто відносять до металів. Але, на відміну від типових металів, сурма і вісмут не володіють ковкістю, пластичністю, а, навпаки, є крихкими речовинами, значно гірше проводять електричний струм.

В ряду N-P-As-Sb-Bi чітко спостерігається зростання металічних ознак простих речовин. Зокрема, у цьому ряді стійкість неметалічних модифікацій зменшується, а металічних – зростає. Фосфор та миш'як мають декілька алотропних модифікацій. Алотропні модифікації фосфору будуть наведені нижче.

За звичайних умов стійкими є сірий миш'як, сіра сурма та вісмут. Вони мають металічний вигляд та електричну провідність, однак є достатньо крихкими. Ці модифікації ізоморфні та мають шарувату структуру по типу чорного фосфору.

Алотропні модифікації фосфору

Елементарний фосфор за звичайних умов являє собою кілька стійких алотропічних модифікацій; питання алотропії фосфору складний і до кінця

не вирішене. На теперішній час нараховують одинадцять модифікацій простого речовини. Однак зазвичай виділяють чотири – білий, червоний, чорний і металевий фосфор. Іноді їх ще називають головними алотропними модифікаціями, маючи на увазі, що всі інші є різновидом зазначених чотирьох. За звичайних умов існує тільки три алотропічних модифікації фосфору, а в умовах надвисоких тисків – металева форма. Всі модифікації відрізняються кольором, щільності та іншим фізичним характеристикам; помітна тенденція до різкого зменшення хімічної активності при переході від білого до металевого фосфору й наростання металевих властивостей.

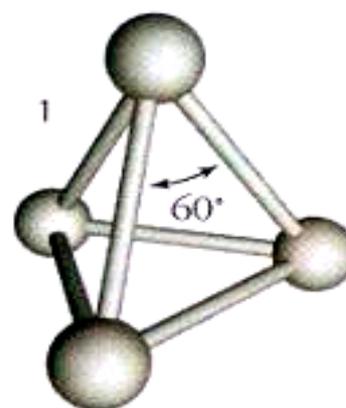
Таблиця 3.5

Фізичні властивості елементарного фосфора

Фосфор	Питома вага, г/см ³	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Температура займання, °С	Температура сублимації, °С
Білий	1,82-1,88	44,2	275–281	60	–
Червоний	2,3	582	–	250	423
Фіолетовий	2,34	590	–	–	–
Чорний	2,69	1000*	453 (сублимація)	400–490	490
Металічний	3,56–3,83				

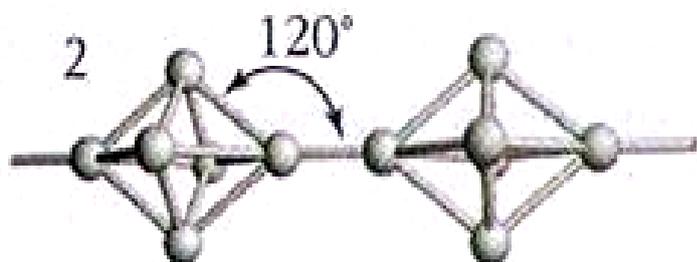
*Під тиском 18 тис. атм.

Білий фосфор – це біла речовина, яка через домішки іноді може мати жовтуватий відтінок), тому неочищений білий фосфор зазвичай називають «жовтий фосфор». За зовнішнім виглядом він дуже схожий на очищений віск або парафін, легко ріжеться ножем і деформується від невеликих зусиль. У вузлах кристалічної решітки білого фосфору знаходяться тетраедричні молекули (рис.), зв'язок між атомами Р–Р якої 22,1 пм, а валентний кут між ними 60°.



Назва **червоний фосфор** відноситься до кількох модифікацій, що відрізняються за густиною і забарвленням: воно коливається від помаранчевої до темно-червоного і навіть фіолетового. Червоний фосфор, що утворюється при нагріванні білого до 320°С без доступу повітря, є рентгеноаморфним. При подальшому нагріванні до 560°С він переходить у кристалічний стан за рахунок розриву одного зв'язку Р–Р в тетраедра Р₄ і подальшого зв'язування груп, що залишилися в ланцюзі, кільця і трубки. Така полімеризація призводить до зміцнення зв'язку Р–Р, збільшення

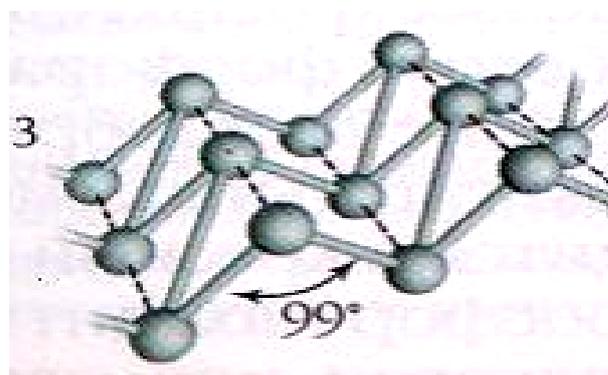
густини і температури плавлення до 600°C та зменшенню реакційної здатності. Пара над червоним фосфором складається з молекул P_2 , довжина зв'язку $\text{P}=\text{P}$ в яких становить $1,895 \text{ \AA}$;



Червоний фосфор менш активний, за білий, не розчиняється у воді та сірковуглеці, не світиться в темряві, цілком нешкідливий. Під час зберігання на повітрі червоний фосфор у присутності вологи поступово окислюється,

утворюючи гігроскопічний оксид, поглинає воду і відволожується («відмокає»), утворюючи в'язку фосфатну кислоту; тому його зберігають у герметичній тарі.

Чорний фосфор – це найбільш стабільна термодинамічно і хімічно найменш активна форма елементарного фосфору. Чорний фосфор являє собою чорну речовину з металевим блиском, жирну на дотик і дуже схожу на графіт, і з повністю відсутньою розчинністю у воді або органічних розчинниках.



Вперше чорний фосфор був отриманий в 1914 р. американським фізиком П. У. Бріджменом з білого фосфору у вигляді чорних блискучих кристалів, що з високою щільністю. Для проведення синтезу чорного фосфору Бріджмен застосував тиск в $2 \cdot 10^9 \text{ Па}$ і температуру близько 200°C .

Чорний фосфор має шарувату структуру, у якій кожен атом пов'язаний з трьома іншими. Один шар цієї структури в ідеалізованому вигляді показаний на рис. Незважаючи на свій незвичайний вигляд, вона являє собою лише (гофрований) варіант простий гексагональної сітки; величини двох валентних кутів становлять 102° , а одного – $96,5^{\circ}$. Довжина зв'язку $\text{P}-\text{P}$ дорівнює $2,23 \text{ \AA}$.

Підпалити чорний фосфор можна, тільки попередньо сильно розжаривши в атмосфері чистого кисню до 400°C . Чорний фосфор проводить електричний струм і має властивості напівпровідника.

Під час $8,3 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ чорний фосфор переходить у нову, ще більш щільну й інертну металеву фазу, а при подальшому підвищенні тиску до $1,25 \cdot 10^{11} \text{ Па}$

– ще більш ущільнюється і набуває кубічну кристалічну решітку. Металевий фосфор дуже добре проводить електричний струм.

Алотропні модифікації миш'яка, сурми, вісмуту

Миш'як у вигляді простої речовини являє собою крихкий напівметал сталевого кольору із зеленуватим відтінком (у сірій алотропній модифікації).

При швидкому охолодженні пари миш'яку, що складаються з молекул As_4 , утворюють неметалічну модифікацію – жовтий миш'як (неметалічна модифікація). Ця модифікація за дії світла або нагріванні легко переходить металічну – сірий миш'як.

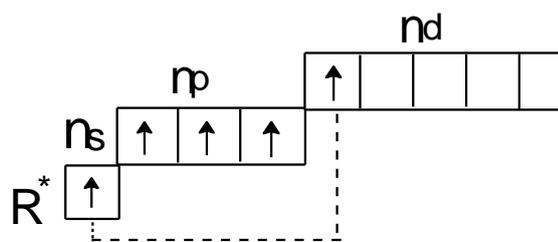
Сурма у вільному стані утворює сріблясто-білі кристали з металічним блиском, густина $6,68 \text{ г/см}^3$. Нагадуючи зовнішнім виглядом метал, кристалічна сурма має більшу крихкість і меншою тепло- і електропровідністю. На відміну від більшості інших металів, при застиганні розширюється. Sb знижує точки плавлення і кристалізації свинцю, а сам сплав при затвердінні дещо розширюється в об'ємі.

Відомі чотири металевих алотропних модифікацій сурми, існуючих при різних тисках, і три аморфні модифікації (вибухова, чорна і жовта сурма). Неметалічна модифікація сурми досить нестійка.

Вісмут – метал сріблясто-білого кольору з рожевим відтінком. Відомо велика кількість алотропних модифікацій вісмуту, які мають місце при високому тиску. Існує вісім кристалографічних модифікацій вісмуту. Перехід вісмуту з твердого в рідкий стан супроводжується збільшенням густини з $9,8 \text{ г/см}^3$ до $10,07 \text{ г/см}^3$, яка поступово зменшується з підвищенням температури і становить $9,2 \text{ г/см}^3$ при 900° C . Зворотний перехід вісмуту з рідкого у твердий стан супроводжується збільшенням обсягу на $3,3\%$. За кімнатної температури вісмут крихкий метал і в зламі має грубозернисту будову, але при температурі $150\text{-}250^\circ \text{ C}$ виявляє пластичні властивості.

Неметалічна модифікація для вісмуту невідома.

У збудженому стані всі елементи VA групи мають на зовнішньому шарі 3 неспарених електрони. Отже, вони можуть утворити по обмінним механізмом три ковалентні зв'язки з іншими атомами, а їх валентність в цьому випадку буде дорівнює трьом. У збудженому стані кількість неспарених електронів може збільшуватися до 5 за рахунок розпарювання електронної пари:



Відповідно і валентність в цьому випадку теж буде дорівнювати 5.

3.6.4 Сполуки Фосфору та елементів підгрупи Арсену у ступені окиснення «-3»

З Гідрогеном елементи VA групи утворюють газоподібні сполуки загальної формули EH_3 .

Зменшення неметалічних властивостей ряду р-елементів V групи виявляється також у сполуках з Гідрогеном. Зі зростанням розмірів електронних хмар в ряду $N - P - As - Sb - Bi$ полярність та міцність зв'язку E - H зменшується. З цієї ж причини незв'язуюча двоелектронна хмара стає просторово менш спрямованою, значення валентного кута наближається до 90° та спостерігається зменшення електронного моменту диполя молекули. Також у цьому ряду спостерігається зменшення ентальпії утворення.

	PH_3	AsH_3	SbH_3
Мольна маса, г/моль	34	47,95	124,77
Густина (н.у.) г/л	1,52	3,5	4,6
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-133,8	-116,92	-94,2
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	-87,42	-62,47	-18,4
Розчинність у воді	--	1,621 ⁽⁻⁶³⁾	2,204 ⁽⁻¹⁹⁾

З Гідрогеном Фосфор не утворює стійких сполук. PH_3 - термодінамічно нестійкий та існує лише внаслідок кінетичного загальмування процесу дисоціації.

Фосфін за звичайних умов - газ з надзвичайно неприємним запахом. Він погано розчиняється у воді та не реагує з нею. За низьких температур утворює твердий кларат $8\text{PH}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Фосфін практично не має кислотних властивостей та не реагує з NaOH і NH_4OH .

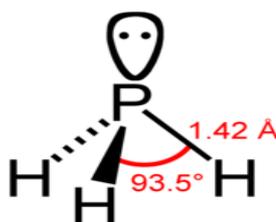
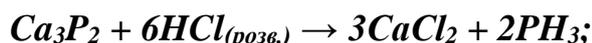


Рисунок 3.1. Будова фосфіну

Добути фосфін прямою взаємодією водню й фосфору не можливо. PH_3 можна отримати дією кислот на фосфіди:

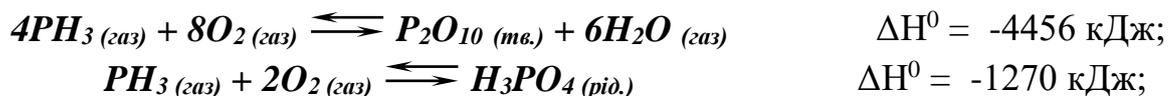


В лабораторних умовах фосфін отримують шляхом кип'ячіння білого фосфору у концентрованому розчині лугу:



Однак, отриманий у такий спосіб фосфін може самовільно загорятися, внаслідок наявності у ньому нестійкого P_2H_4 .

При нагрівання у вакуумі PH_3 розкладається на фосфор і водень. на повітрі в залежності від умов утворює або фосфор(V) оксид або фосфатну кислоту, при цьому виділяється велика кількість тепла:



Фосфін окиснюється $\text{H}_2\text{SO}_4!$, I_2 , O_2 , H_2O_2 , $\text{HNO}_3!$, NaClO

AsH_3 – безколірний газ, термічно нестійкий, при нагріванні розкладається. Погано розчинюється у воді та не реагує з нею. На холоді утворює тверді кларати $8\text{AsH}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$.

SbH_3 – безколірний газ, розкладається навіть при слабкому нагріванні, погано розчиняється у воді.

BiH_3 – важкий токсичний газ. Це найважчий аналог аміаку. BiH_3 дуже нестійкий за кімнатної температури, розкладатися на вісмут і водень починає при температурі набагато нижче 0°C , при цьому наявність вісмуту і водню каталізують подальше розкладання вісмутину.

3.6.5 Сполуки Фосфору та елементів підгрупи Арсену у ступені окиснення «+3»

У похідних Фосфору(III) в утворенні зв'язків приймають участь три або чотири sp^3 -гібридні орбіталі атома Фосфору. Це відповідає пірамідальному або тетраедричному розташуванню зв'язків.

У ступені окиснення +3 атоми Арсену, Стибію та Бісмуту зберігають незв'язуючи електронну пару; мають координаційні числа 3, 4, 5 та 6. Цим координаційним числам відповідають структурні одиниці у вигляді тригональної піраміди, викривленого тетраедра, тетрагональної піраміди, викривленого октаедра відповідно.

Ступінь окиснення +3 у Арсена і його аналогів виявляється у галідах, оксидах і сульфідах. У низці бінарних сполук *As(III)* – *Sb(III)* – *Bi(III)* кислотні ознаки зменшуються, а основні зростають.

Фосфор(III) оксид існує у вигляді декількох модифікацій, що складаються з пірамідальних структурних одиниць (рис. 3, а). Зазвичай фосфор(III) оксид має молекулярну ґратку, яка утворена молекулами P_4O_6 , що складаються з чотирьох пірамід PO_3 , сполучених через атоми Оксигену (рис. 3, б). Інші модифікації цього оксиду є полімерними сполуками.

За своєю природою P_2O_3 – кислотний оксид. Це доводить його взаємодія з водою та розчинами лугів.

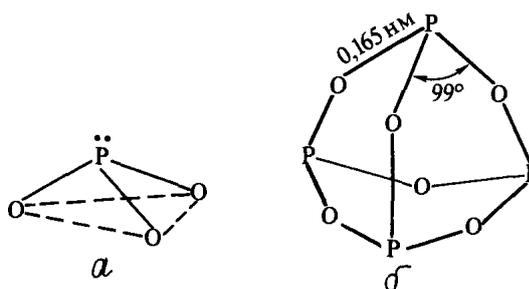
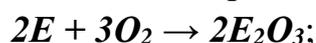


Рис. 165. Будова фосфор(III) оксиду: а – структурна одиниця; б – будова молекули P_4O_6 .

У ряду оксидів P_2O_3 – As_2O_3 – Sb_2O_3 – Bi_2O_3 кислотні властивості послаблюються, а основні – зростають.

Оксиди E_2O_3 можна отримати шляхом прямої взаємодії:



P_2O_3 утворюється за взаємодії фосфора з нестачею кисню. Механізм процесу є ланцюговим, продуктами є димери або більш складні полімерні форми. Фосфор(III) оксид існує у вигляді декількох поліморфних модифікацій, одна з них має молекулярну ґратку, у вузлах якої розташовані димери молекули P_4O_6 . Будова молекули, а також структура наведені на рис.

167

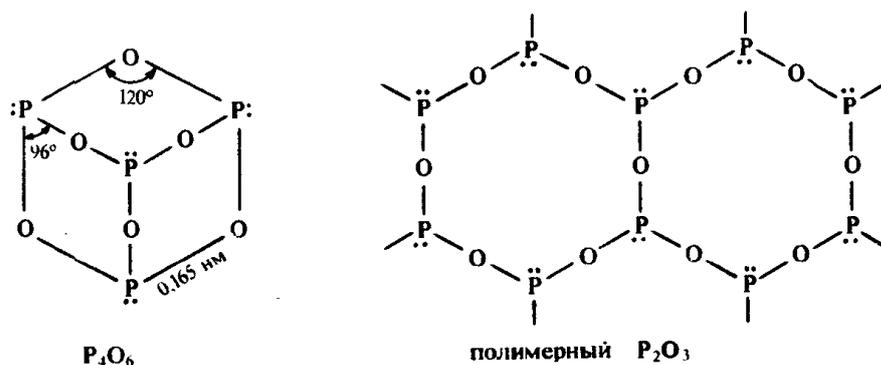
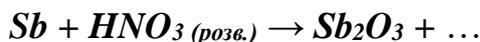


Рис. 167. а) площинна будова молекули P_4O_6 ; б) структура полімерного оксиду P_2O_3 .

Молекула складається з чотирьох пірамід $[PO_3]$, що сполучені атомами Оксигену. Модифікація, яка складається з P_4O_6 є легкоплавною. В полімерних структурах, що утворюють тривимірні сітки, також повторюється пірамідальне угруповання $[PO_3]$. Одна з вершин тетраедра зайнята неподіленою парою електронів, а піраміди сполучені через атом Оксигену. В обох випадках орбіталі атома Фосфору знаходяться у стані sp^3 -гібридизації.

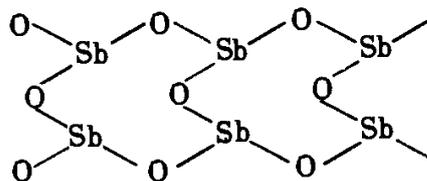
Крім того Sb_2O_3 отримують окиснення сурми розведеною нітратною кислотою:



А Bi_2O_3 отримують термічним розкладом відповідного нітрату:



Структура оксидів від арсена(III) до бисмута(III) значно змінюється. Кристали низькотемпературної модифікації As_2O_3 та Sb_2O_3 подібні за будовою до P_2O_3 . У високотемпературних модифікаціях Sb_2O_3 піраміди SbO_3 сполучені в нескінченні подвоєні ланцюги:



Пари As_2O_3 та Sb_2O_3 складаються з молекул As_4O_6 та Sb_4O_6 . При діє надлишку кисні на Sb або Sb_2O_3 за $400^\circ C$ утворюється оксид Sb_2O_4 .

Bi_2O_3 має координаційну решітку з викривленою октаєдро-тетраєдричною координацією атомів.

As_2O_3 (білий миш'як) – переважно кислотний оксид. Розчиняється у воді й лугах:



однак на відміну від P_2O_3 , арсен(III) оксид взаємодіє з гідрогенгалогенідами:



При розчиненні у воді As_2O_3 утворюється арсенітна кислота HAsO_2 , яка існує лише у розчинах. При випарюванні води знову утворюється As_2O_3 . Кристалізація As_2O_3 з розчину супроводжується люмінісценцією.

Sb_2O_3 практично не розчиняється у воді, однак взаємодіє з лугами та HCl :

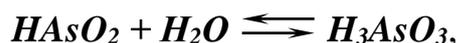


при цьому утворюється гексагідроксостибат(VI).

Bi_2O_3 у воді не розчиняється, з лугами практично не реагує. Однак бісмут(III) оксид легко взаємодіє з кислотами, утворюючи різноманітні солі.

Аналогічним чином змінюються властивості в ряду гідроксидів. $\text{As}(\text{OH})_3$ виявляє амфотерні властивості з перевагою кислотних, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ з перевагою основних.

У вільному стані $\text{As}(\text{OH})_3$ не виділений, у водному розчині. У водному розчині існує у вигляді арсенітної кислоти. HAsO_2 слабка кислота ($K_d = 6 \cdot 10^{-10}$). У розчинах існує рівновага



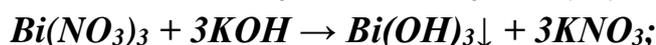
яка зсунута вліво.

Ортоарсенітна кислота, на відміну від H_3PO_3 , не містить зв'язку $\text{As}-\text{H}$ та має будову $\text{As}(\text{OH})_3$.

Арсенітна кислота й її солі є сильними відновниками:



$\text{Sb}(\text{OH})_3$ та $\text{Bi}(\text{OH})_3$ практично не розчиняються у воді. Їх отримують у вигляді білих осадів $\text{E}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дією лугів на сполуки E(III):



При сплавленні E_2O_3 або $\text{E}(\text{OH})_3$ з лугами зазвичай утворюються полімерні мета арсеніти і метастибіти. Утворені метабісмутити є нестійкими.

Послаблення кислотних ознак виявляється також й у низці сульфідів.

Зазвичай сульфіди утворюються безпосередньою взаємодією простих речовин або дією H_2S на розчини сполук E(III) у кислому середовищі:



Сульфіди Арсена(III) та Стибію(III) виявляють переважно кислотний характер. Вони легко взаємодіють з основними сульфідами з утворенням відповідних тіосолей MES_2 або M_2ES_3 , наприклад:



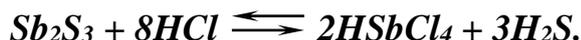
натрій метатіостибіт

As_2S_3 і Sb_2S_3 також розчиняються у лугах. Bi_2S_3 кислотних властивостей у розчинах не виявляє, взаємодія з основними сульфідами відбувається лише у розплавах.

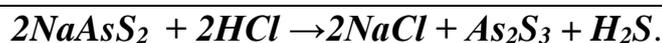
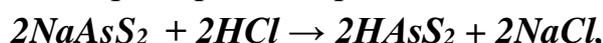
Сульфіди E(III) характеризуються невеликим значенням енергії Гіббса утворення, отже доволі легко переходять в оксиди, фториди та хлориди при окисненні O_2 , F_2 , Cl_2 . Наприклад:



На відміну від As_2S_3 , сульфіди стибію(III) і бісмуту(III) розчиняються у концентрованій хлоридній кислоті:



Тіоарсеніти і тіостибіти в твердому вигляді достатньо стійки сполуки, однак відповідні тіокислоти при отриманні розкладаються:



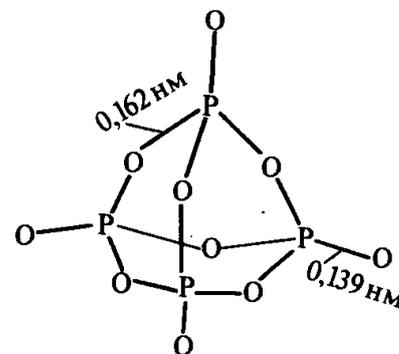
Фосфорний ангідрид (P_4O_{10}) – білий порошок, дуже гігроскопічний, перевершує за інтенсивністю висушуючої дії практично усі відомі речовини.

Фосфор(V) оксид отримують спалюванням фосфору.

Відомо декілька форм фосфорного ангідриду. α -модифікація складається з окремих молекул P_4O_{10} . Вона возгоняється при $359^\circ C$. при її нагріванні отримують більш щільну полімерну β -модифікацію, яка утворена шарами тетраедрів, що містять цикли з $10[PO_4]$. При тривалому нагріванні цієї модифікації утворюється ще більш щільна γ -модифікація, що має тривимірну структуру з циклами з 6 тетраедрів (PO_4). Зазвичай формулу фосфорного ангідриду записують P_2O_5 оскільки неможливо молекулярний склад різних форм та їх вміст у зразках наданої речовини.

У пароподібному стані фосфор(V) оксид має склад P_2O_{10} . Ці молекули складаються з 4 тетраедрів PO_4 , кожен з яких пов'язаний з трьома сусідніми через спільний атом Оксигену.

Твердий фосфор(V) оксид має декілька модифікацій, що відрізняються характером розташування тетраедрів (PO_4). При окисненні білого фосфору утворюється літка модифікація P_2O_5 з молекулярною кристалічною решіткою, в кутах якої знаходяться молекули P_4O_{10} . Ця модифікація легко возгоняється та активно взаємодіє з водою. Інші модифікації фосфор(V) оксиду є полімерними –

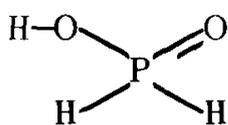


утворені нескінченими шарами тетраедрів (PO₄). Вони мають більш високу температуру плавлення та хімічно менш активні.

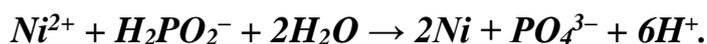
Оксигенвмісні кислоти Фосфора

Фосфор утворює цілу низку оксигенвмісних кислот (оксокислот). Кислоти Фосфору можуть бути одноосновними (однопротонними) або багато основними (багатопротонними). Окрім того, Фосфор утворює полімерні оксикислоти, які можуть мати ациклічну або циклічну будову.

Одноосновна *гіпофосфітна кислота* H₃PO₂ відноситься до сильних кислот:

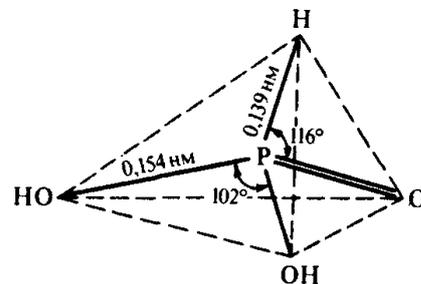


Гіпофосфіти зазвичай добре розчиняються у воді. Гіпофосфітна кислота та її солі є енергійними відновниками, які відновлюють солі деяких металів до вільного стану:

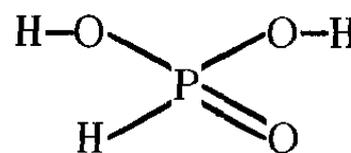


Також за допомогою таких реакції отримують міцні металеві покриття.

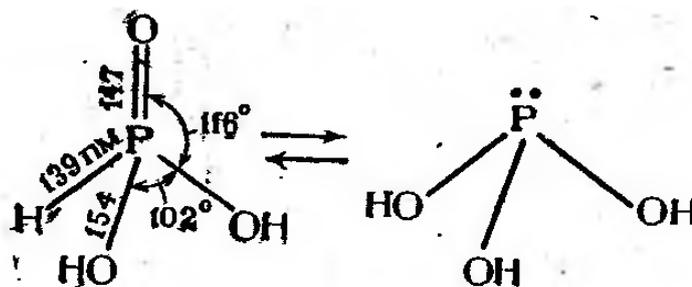
Фосфітна кислота H₃PO₃ являє собою безкольорові легкоплавкі кристали (t_{плавл.} = 74°C), що добре розчиняються у воді. За хімічною будовою являє собою викривлений тетраедр, в центрі якого знаходиться атом Фосфору з sp³-гібридними орбіталями, а вершини зайняті двома гідроксогрупами й атомами Оксигену та Гідрогену.



Атом Гідрогену безпосередньо зв'язаний з Фосфором нездатний до заміщення, тому H₃PO₃ є двоосновною кислотою. У зв'язку з цим фосфітну кислоту записують як: H₂[HPO₃]. За стандартних умов це кристалічна речовина H₃PO₃ є кислотою середньої сили:



Для ортофосфітної кислоти можливе існування двох таутомерних форм, що знаходяться у рівновазі:



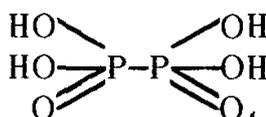
яке у водних розчинах практично повністю зміщено вліво.

Ортофосфітна кислота утворюється за взаємодії P_4O_{10} з холодною водою або при гідролізі фосфор(III) галогенідів:

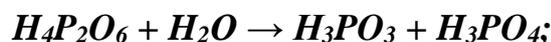


При повільному окисненні білого фосфору у вологому повітрі разом з P_2O_5 , P_2O_3 та іншими фосфоровмісними кислотами утворюється кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, у якій формальна ступінь окиснення Фосфора становить «+4».

У її структурі атоми Фосфору пов'язані один з одним безпосередньо на відміну від полі фосфатних кислот:



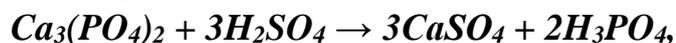
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ є кислотою середньої сили, усі атоми Гідрогена можуть заміщуватися на метал. При нагріванні водних розчинів кислота розкладається, приєднуючи воду:



Розчини цієї кислоти – гіпофосфати – стійки у воді. Натрієву сіль цієї кислоти ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$) отримують дією концентрованого лугу, що містить H_2O_2 , на червоний фосфор. Ангідрид цієї кислоти не відомий.

Ортофосфатна кислота H_3PO_4 тверда речовина з температурою плавлення $+42^\circ\text{C}$. Зазвичай використовують 80%-й розчин H_3PO_4 , що є в'язкою рідиною.

Ортофосфатну кислоту отримують з фосфорита:



або за взаємодії з водою фосфор(V) оксиду, який було попередньо отримано випалювання фосфору:



3.7 Завдання та задачі з теми «Фосфор та елементи підгрупи Арсена»

1. Напишіть електронну формулу атома Фосфору і електроннографічну схему його валентних електронів у нормальному і збудженому станах.

- Чому дорівнює ступені окислення і координаційні числа фосфору? Порівняйте з Нітрогеном і поясніть причину подібності та відмінності.
2. Проілюструйте характер зміни металічних властивостей простих речовин у низці P–Bi на прикладі взаємодії цих речовин з концентрованою й розведеною нітратною кислотою.
 3. Як за хімічними і фізичними властивостями відрізнити As від Sb; Sb від Bi? Які хімічні реакції лежать в основі метода визначення Арсену?
 4. Наведіть приклади рівнянь диспропорціонування фосфору та його сполук.
 5. Значення електронегативності Фосфору й Гідрогену є близькими. Поясніть чому у фосфіні Фосфору можна приписати ступінь окиснення «–3».
 6. Які продукти утворюються при пропусканні NH_3 й AsH_3 у розчин AgNO_3 . Напишіть рівняння відповідних реакцій. Чому продукти, що утворюються не є однотипні?
 7. Наведіть назви й формули арсенвмісних мінералів. Напишіть рівняння реакцій, що проходять при випалі мінерала реальгара і аурипигмента. Чому цинк, плюмбум, бісмут тощо, що отримують з сульфідних руд, завжди містять Арсен?
 8. Хімічні властивості фосфора дуже близькі до властивостей арсену, однак різко відрізняються від хімічних властивостей Нітрогену. Поясніть у чому полягає головна причина схожості й різниці елементів N, P, As?
 9. Поясніть які з галогенідів PCl_3 , AsF_5 , SbBr_3 , BiI_3 відносяться до галогенангідридів і які до солей?
 10. Які продукти утворюються при змішуванні розчинів SbCl_3 та Na_2CO_3 ; SbCl_5 та $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?
 11. Напишіть рівняння реакції одержання білого фосфору у промисловості. Обчисліть його ентальпію, ентропію та енергію Гіббса за стандартних умов. Поясніть, чому цей процес, неможливий за звичайних умов, можливий при 1500°C .
 12. Опишіть електронну і геометричну будову молекули PH_3 , вкажіть довжину і енергію зв'язків, проведіть порівняння з молекулою аміаку. Чому валентний кут у молекулі фосфіну (92°) менше, ніж у молекулі аміаку ($107,5^\circ$)?
 13. Як змінюються відновні властивості в ряду: фосфін - арсин - стибін - бісмутин? Дайте пояснення. Наведіть приклади.
 14. Опишіть основно-кислотні властивості фосфіну у порівнянні з аміаком. Напишіть рівняння реакцій PH_3 з хлоридною, бромідною, іодидною і

розведеною сульфатною кислотами, назви продуктів. Поясніть, чому PH_3 , на відміну від NH_3 , не утворює солей фосфонію з нітратною та хлоратною кислотами?

15. Безводна фосфітна кислота за 250°C диспропорціонує, а при нагріванні її водних розчинів виділяється водень. Напишіть рівняння цих реакцій і структурну формулу кислоти, опишіть її властивості.

16. Кислоти H_3PO_2 і H_3PO_3 використовуються для відновлення металів з розчинів солей та нанесення металевих покриттів на неметалеві поверхні, коли не можна застосувати електроліз. Які метали можна відновлювати цими кислотами?

17. Чи можна окислити фосфористу кислоту:

а) йодом?

б) нітратом срібла?

Напишіть рівняння. Відповідь обґрунтуйте за допомогою окислювально-відновних потенціалів.

18. Чим можна пояснити, що за взаємодії фосфорного ангідриду з водою спочатку утворюється полімерна HPO_3 , потім $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ й лише в якості кінцевого продукту H_3PO_4 ?

19. Охарактеризувати властивості (термічну стійкість, силу, леткість, окисну здатність) ортофосфатної кислоти.

20. Які найпростіша і справжня формули метафосфатної кислоти, яка будова її молекул? За яких умов метафосфатна, дифосфатна (пірофосфатна) і ортофосфатна кислоти перетворюються одна у іншу за схемою: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{HPO}_3$?

21. На прикладі PCl_3 , PCl_5 і POCl_3 опишіть утворення хімічних зв'язків у молекулах галогенідів і оксогалогенідів фосфору і покажіть їх просторову будову. Напишіть рівняння гідролізу цих сполук.

22. Чому фосфорний ангідрид вважається найбільш ефективним осушувачем? Чи можна з його допомогою осушувати повітря, азот, кисень, водень, CO , CO_2 , SO_2 , HCl , NO , NH_3 ?

23. Як можна добути As , Sb , Bi з природних сполук? Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються при добуванні арсену з оксиду арсену (III) та арсенопириту (FeAsS), бісмуту з бісмутину - бісмут (III) сульфід.

24. Чи можна окислити фосфітну кислоту за допомогою аргентум(I) нітрату? - кадмій нітрату? Напишіть рівняння і оцініть можливість перебігу реакцій за стандартних умов.

25. Як змінюється хімічна природа простих речовин в ряду фосфор - арсен - стибій - бісмут? Який характер зміни температури плавлення стійких модіфікацій в цьому ряду й чим це можна пояснити?

26. Як змінюється термічна стійкість сполук: фосфін – арсин – стибін – бісмути? Дайте пояснення. Напишіть рівняння реакції добуття та термічного розкладу арсину. Де використовується ця реакція?
27. Яке середовище в розчині солі стибію(III)? Чому середовище не нейтральне? Напишіть рівняння гідролізу. Чому утворюється осад? Який його склад? Як можна його розчинити? Дати пояснення.
28. Що відбудеться, якщо хлорид фосфору(V) розчинити у воді? Які солі утворюються при нейтралізації одержаного розчину?
29. Напишіть рівняння реакцій мишяку, сурми і вісмуту з концентрованою сульфатною кислотою. Поясніть, чому вони не взаємодіють з хлоридною і розбавленою сульфатною кислотами.
30. Де використовується реакція Марша? Опишіть її. Як розпізнати мишякове та сурмяне дзеркало? Напишіть рівняння.
31. Як змінюються основно-кислотні властивості у низці однотипних сполук: As_2O_3 - Sb_2O_3 - Bi_2O_3 ? Як можна очистити бісмут(III) оксид від домішки Sb_2O_3 ? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
- $$As_2O_3 + HCl \rightarrow \qquad As_2O_3 + NaOH \rightarrow$$
- $$Sb_2O_3 + HCl \rightarrow \qquad Sb_2O_3 + NaOH \rightarrow$$
- $$Bi_2O_3 + HCl \rightarrow \qquad Bi_2O_3 + NaOH \rightarrow$$
32. Наведіть приклади сполук арсену(III) катіонного та аніонного типу. Які комплексні сполуки можна добути, якщо до розчину арсен(III) хлориду додати хлороводень?
33. Поясніть, чому у літературі зустрічається п'ять формул арсен(III) гідроксиду: $As(OH)_3$, H_3AsO_3 , $HAsO_2$, $AsO(OH)$, $H[As(OH)_4]$?
34. Арсен, стибій і бісмут утворюють сульфідні As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 . Які з них взаємодіють з сульфідними лужних металів і амонію? Чому не існує бісмут(V) сульфід? Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.
35. Як можна розділити сульфідні стибію(III) та бісмуту(III)? Напишіть рівняння.
36. Сульфідні стибію(III) і бісмуту(III) взаємодіють з концентрованою хлоридною кислотою з утворенням комплексних кислот $HCuCl_4$. Напишіть рівняння реакцій. Чому така реакція неможлива для As_2S_3 ?
37. При розведенні водою концентрованого розчину стибій(III) хлориду розчин стає мутним, а при додаванні концентрованої хлоридної кислоти він знову стає прозорим. Поясніть це явище, напишіть рівняння реакцій.
38. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких отримують стибій(V) оксид, і його взаємодії з розчином і розплавом лугу. Чи взаємодіє цей

оксид з водою? Яка речовина у хімії ототожнюється зі стибатною кислотою, які солі відповідають цій кислоті?

39. Бісмут(V) оксид утворюється при взаємодії Bi_2O_3 з озоном. За нагрівання він розкладається з виділенням кисню, а при взаємодії з Bi_2O_3 утворює подвійний оксид. Напишіть рівняння цих реакцій і поясніть причину утворення подвійного оксиду.
40. Які з перелічених пар речовин реагують з утворенням солей: CaO і P_2O_5 ; Sb і Cl_2 ; P і Cl_2 ; Bi_2O_3 і KOH ; H_3PO_3 і KOH .
Напишіть рівняння, назвіть сполуки.

У пунктах 1-52 запишіть рівняння в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{AsCl}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 2. $\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 3. $\text{BiCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 4. $\text{AsCl}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 5. $\text{PI}_3 (\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 6. $\text{PCl}_5 (\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 7. $\text{PBr}_3 (\text{під.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 8. $\text{PF}_5 (\text{газ.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 9. $\text{S}_2\text{S}_3 + \text{S}^{2-} \rightarrow$ | 10. $\text{S}_2\text{S}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 11. $\text{Sb}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow$ | 12. $17. \text{BiCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 13. $\text{As} + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow$ | 14. $\text{PH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| 15. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | 16. $\text{Mg}_3\text{Sb}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 17. $\text{HAsO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ | 18. $\text{SbCl}_3 + \text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow$ |
| 19. $\text{PH}_3 + \text{HI} \rightarrow$ | 20. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| 21. $\text{PH}_3 + \text{HClO} \rightarrow$ | 22. $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$ |
| 23. $\text{PH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 24. $\text{PH}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 25. $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 26. $\text{PH}_4\text{I} + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \dots$ |
| 27. $\text{PH}_4\text{Cl} + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$ | 28. $\text{As} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 29. $\text{AsCl}_5 + \text{KCl} \rightarrow$ | 30. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow$ |
| 31. $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ | 32. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 33. $\text{P}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 34. $\text{P} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 35. $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 36. $\text{NaBiO}_3 + \text{HBr} \rightarrow$ |
| 37. $\text{PH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | 38. $\text{Na}_3\text{AsO}_4(\text{p}) + \text{H}_2\text{S}(\text{p}) + \text{HCl}(\text{p}) \rightarrow \text{As}_2\text{S}_5$ |
| 39. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 40. $\text{H}_3\text{PS}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 41. $\text{P}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ | 42. $\text{H}_3\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| 43. $\text{Zn}_3\text{P}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ | 44. $\text{P} + \text{KIO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 45. $\text{Bi} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 46. $\text{AsH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 47. $\text{As} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ | 48. $\text{Mg}_3\text{Sb}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 49. $\text{Sb} + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 50. $\text{Sb} + \text{NaMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |

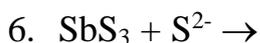
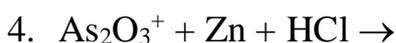
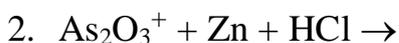
- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 51. $\text{HAsO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ | 52. $\text{BiF}_5 + \text{KF} \rightarrow$ |
| 53. $\text{Bi} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 54. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 55. $\text{SbH}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$ | 56. $\text{Mg}_2\text{As}_3 + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 57. $\text{Ca}_2\text{Sb}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 58. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$ |
| 59. $\text{KBiO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 60. $\text{NaBiO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 61. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Zn} \rightarrow$ | 62. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 63. $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 64. $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 65. $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 66. $\text{Na}[\text{As}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 67. $\text{As}_2\text{S}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ | 68. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 69. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ | 70. $\text{Sb}_2\text{S}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$ |
| 71. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 72. |

Закінчіть рівняння реакцій, вкажіть окисник і відновник:

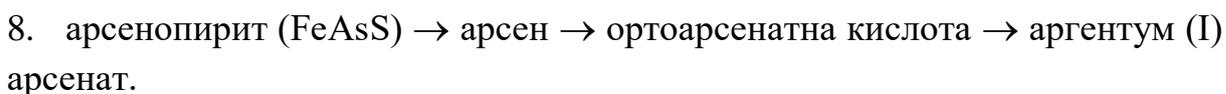
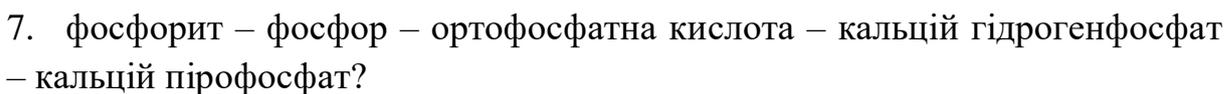
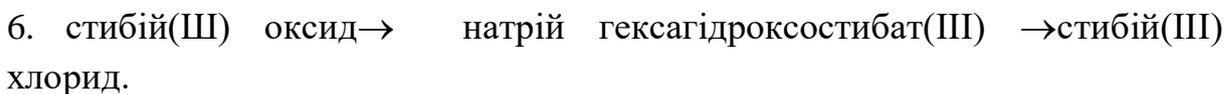
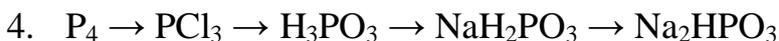
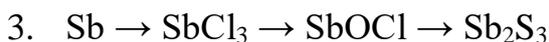
- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{PH}_4\text{I} + \text{HClO}_3 \rightarrow$ | 2. $\text{SbH}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 3. $\text{HNO}_{3(\text{к})} + \text{HCl}_{(\text{к})} + \text{Au} \rightarrow$ | 4. $\text{NaBiO}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 5. $\text{NH}_3_{(\text{газ})} + \text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{роз.})} \rightarrow$ | 6. $\text{P}_2\text{H}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 7. $\text{PH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 8. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow$ |
| 9. $\text{NaBiO}_3 + \text{HCl}_{(\text{к})} \rightarrow$ | 10. $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 11. $\text{NaBiO}_3 + \text{HCl}_{(\text{роз.})} \rightarrow$ | 12. $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 13. $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow$ | 14. $\text{NaAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| 15. $\text{AsH}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | 16. $\text{BiCl}_3 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 17. $\text{Sb} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ | 18. $\text{Sb} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 19. $\text{AsH}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow$ | 20. $\text{Zn}_3\text{Sb}_2 + \text{HCl}_{(\text{роз.})} \rightarrow$ |
| 21. $\text{Mg}_3\text{Sb}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{роз.})} \rightarrow$ | 22. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 23. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow$ | 24. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_{3(\text{роз.})} \rightarrow$ |
| 25. $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$ | 26. $\text{P} + \text{IO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow$ |
| 27. $\text{P} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^- \rightarrow$ | 28. $\text{Ca}_3\text{P}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow$ |
| 29. $\text{HPO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{конц.})} \rightarrow$ | 30. $\text{PCl}_3 + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 31. $\text{AsO}_4^{3-} + \text{S}^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow$ | 32. $\text{I}^- + \text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow$ |
| 33. $\text{BrO}_3^- + \text{Cr}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow$ | 34. $\text{Bi}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow$ |
| 35. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$ | 36. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow$ |
| 37. $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Ag}^+ \rightarrow$ | 38. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow$ |
| 39. $\text{As} + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \rightarrow$ | 40. $\text{As} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow$ |
| 41. $\text{AsH}_3 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow$ | 42. $\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \rightarrow$ |
| 43. $\text{AsO}_3^{3-} + \text{Ag}^+ \rightarrow$ | 44. $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{OH}^- \rightarrow$ |
| 45. $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow$ | 46. $\text{H}_2\text{AsO}_2^- + \text{HI} \rightarrow$ |



У пунктах 1-7 напишіть рівняння і оцініть можливість перебігу реакцій за стандартних умов.



У пунктах 49-55 здійсніть перетворення та запишіть рівняння в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

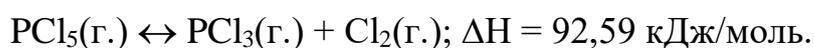


3.8 Розрахункові задачі з теми «Фосфор та елементи підгрупи Арсена»

1. При 800°C густина пари фосфору відносно повітря дорівнює 4,27, при 1500°C вона зменшується у два рази. Скільки атомів містять молекули фосфору у цих випадках? Який процес відбувається в інтервалі цих температур?
2. Який боєм газоподібної сполуки Фосфору утворюється за взаємодії 15,5 г фосфору з концентрованим розчином натрій гідроксиду? Як називається ця сполука і на якій підставі ступінь окиснення фосфору в ньому вважається рівною «-3»?

3. Фосфін при нагріванні (вище 450 °С) без доступу повітря розкладається на прості речовини. Обчисліть термодинамічні параметри цього процесу: ентальпію, ентропію та енергію Гіббса при 25 °С і 450 °С.
4. Солука P_xH_y містить 6,11% (за масою) Гідрогену. Густина пари цієї сполуки за аргоно дорівню 1,652. Встановіть дійсну формулу сполуки.
5. Яка маса фосфітної кислоти (у чистому вигляді) потрібна для відновлення всієї міді, що міститься у 2,5 кг мідного купоросу?
6. Яку масу фосфору необхідно спалити у кисні, щоб з утвореного фосфорного ангідриду отримати одну тону 80% -ї ортофосфатної кислоти?
7. До 100 мл 80%-ої ортофосфатної кислоти ($\rho = 1,625$ г/мл) додали 100 г фосфорного ангідриду. Якою стала масова частка H_3PO_4 у розчині?
8. Який об'єм розчину гідроксиду калію з масовою часткою 27% (густина 1,25 г/мл) потрібний для нейтралізації 200 мл розчину ортофосфітної кислоти з масовою часткою 40% (густина 1,25 г/мл)?
9. Оксид фосфору(V), що утворився внаслідок спалювання 6,2 г фосфору в кисні, розчинили в 2 л води. Знайдіть масову частку кислоти та молярну концентрацію розчину, що утворився.
10. Спалюють 12,39 г червоного фосфору на повітрі, а утворений фосфор(V) оксид вносять в 214 мл 23,7%-го розчину NaOH ($\rho = 1,26$ г/мл). Визначте формулу солі й її відсотковий вміст у кінцевому розчині.
11. При взаємодії амоній сульфату масою 66,0 г із надлишком їдкою натру виділився газ, який пропустили через розчин 49 г фосфатної кислоти. Визначте масу солі, що утворилась
12. Суміш натрій фосфату, кальцій фосфату, барій сульфату та кальцій карбонату масою 20г обробили водою. Залишок, що не розчинився, мав масу 18 г. При дії на нього надлишком соляної кислоти виділилось 2,24 л газу (н.у.), а маса осаду, що залишився, дорівнювала 3 г. Знайдіть вміст фосфору у вихідній суміші
13. Знайдіть молекулярну формулу речовини, якщо вона містить: Натрію 42,1%. Фосфору - 18,9%, Оксигену - 39,0 %.
14. Скільки грамів сухої речовини можна добути при термічному розкладанні 27,4 г подвійної солі - ортофосфату магнію і амонію? Який склад цієї речовини?
15. Розрахуйте кількість речовини води, яку треба взяти для отримання ортофосфатної кислоти з 0,5 моль оксиду фосфору(V). Якою буде масова частина ортофосфатної кислоти, якщо взяти вдвічі більш води, ніж розраховано?

16. Як можна здобути гіпофосфітну кислоту, якщо є білий фосфор, баритова вода та сірчана кислота? Напишіть рівняння. Скільки грамів кислоти можна добути, якщо є 15,5 г фосфору?
17. Розрахуйте, яке з добрив має найбільший вміст фосфору: а) фосфорит; б) преципітат; в) суперфосфат.
18. Знайдіть масу преципітату, який утворюється при взаємодії з вапном 98 г розчину ортофосфатної кислоти з масовою часткою кислоти 10%.
19. До суміші сульфідів арсену, стибію та бісмуту(III) додали розчин натрій сульфід. Напишіть рівняння реакції, назвіть сполуки, що утворилися. Який склад розчину й склад осаду?
20. Реакція розкладу пентахлориду фосфору відбувається відповідно до рівняння:



Як треба змінити: а) температуру; б) тиск, в) концентрацію кожної речовини, щоб змінити рівновагу в бік реакції розкладу PCl_5

21. З фосфориту масою 620 кг добули фосфорну кислоту масою 300 кг. Знайдіть масову частку фосфату кальцію у природному фосфориті, якщо виробничі втрати становлять 12%.
22. Суміш натрій фосфату, кальцій фосфату, барій сульфату та кальцій карбонату масою 20 г обробили водою. Залишок, що не розчинився, мав масу 18 г. При дії на нього надлишком соляної кислоти виділилось 2,24 л газу (н.у.), а маса осаду, що залишився, дорівнювала 3г. Знайдіть вміст фосфору у вихідній суміші.
23. На зразок фосфору подіяли надлишком суміші азоту та хлору. Які продукти реакції утворилися? Що відбудеться, якщо до отриманої речовини додати розчин вапна?
24. Через розчин 98,0 г ортофосфатної кислоти пропустили 26,88 л аміаку (н.у.) Знайдіть мольне співвідношення одно- та двозаміщених солей, що утворилися.
25. Необхідно внести фосфорне добриво у перерахунку на оксид фосфору(V) масою 5 г. Яку масу безводного подвійного суперфосфату треба взяти?
26. У 250мл води при 25°C розчиняється 0,0957 г літій ортофосфату. Визначити добуток його розчинності.
27. Добуток розчинності аргентум(I) ортофосфату $1,3 \cdot 10^{-20}$, а аргентум(I) іодиду – $8,3 \cdot 10^{-17}$. Яка з цих солей більш розчинна? Обчисліть концентрацію іонів аргентуму в насичених розчинах цих солей.

28. При згорянні 10 фосфору на повітрі утворилося 22,91 г оксиду, який при взаємодії з водою утворив 31,63 г деякої кислоти. Визначить формулу кислоти.
29. Розрахуйте рН 2%-го розчину H_3PO_4 ($\rho \approx 1$ г/мл) беручи до уваги лише першу стадію дисоціації.
30. Для отримання білого фосфору P_4 прокалюють в електропічці 1 т фосфоритної руди, що містить 64,5% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, у суміші з надлишком кварцевого піску й вугілля. Розрахуйте масу продукту, якщо практичний вихід складає 85%.
31. До розчину, що містить 9,84 г кальцій нітрату, додали розчин із вмістом 9,84 г натрій ортофосфату. Осад, який утворився, відфільтрували і фільтрат випарили. Визначити кількість продуктів реакції і склад їх після випарення фільтрату. Вважати, що утворюються безводні солі.
32. Визначте молярну концентрацію розчину ортофосфорної кислоти з масовою часткою кислоти 47,7% (густина 1,31 г/мл).
33. Який склад мають молекули газоподібного мишяку у пароподібному стані при 800°C , якщо густина цього пара за воднем дорівнює 150?
34. Визначте густина арсину і стибину за воднем і за повітрям. Обчисліть об'єм кисню, необхідний для спалювання 10 л арсину.
35. Який об'єм 30%-ої нітратної кислоти ($\rho = 1,18$ г/мл) буде потрібний для перетворення 121,6 г основний солі $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ у середню?

4 р-ЕЛЕМЕНТИ IV А ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

4.1 Загальна характеристика р-елементів IVA групи

До р-елементів IV групи належать Карбон, Силіцій, Германій, Станум та Плюмбум Pb. Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів атомів р-елементів в основному стані $ns^2 np^2$. Внаслідок наявності двох неспарених р-електронів у сполуках вони можуть виявляти ступінь окиснення +2, причому ця тенденція посилюється у напрямку до Плюмбуму. Водночас атоми можуть переходити у збуджений стан з утворенням чотирьох валентних електронів, що зумовлює виникнення сполук зі ступенем окиснення +4. Цей стан є найхарактернішим для Карбону та Силіцію, здатність до виявлення ступеня окиснення +4 послаблюється в напрямку до Плюмбуму.

4.2 Знаходження р-елементів IV А групи у природі

Силіцій після Оксигену – найрозповсюдженіший елемент на Землі (його кларк сягає 27,6%), Карбон значно поступається Силіцію (кларк Карбону дорівнює 0,14%). Основні запаси Карбону зосереджені у складі різних карбонатів (див. таблицю 1.1). Різновид кальциту – крейда, мармур і вапняк всім добре відомі. Карбон є складною частиною копальних вуглів (антрацитів, кам'яних і бурих вуглів, торфу), нафти, озокериту (гірського воску) і асфальту. Силіцій входить до складу багатьох гірських порід (силікати, алюмосилікати), у великих кількостях знаходяться у земній корі у вигляді SiO_2 (гірський криштал, опал, агат, яшма, хальцедон, тощо).

Германій – розсіяний елемент (кларк $6 \cdot 10^{-4}$ %), своїх мінералів він не утворює, завжди супроводжує Силіцій в його мінералах (радіуси атомів Si і Ge дуже близькі) і концентрується в кам'яному вугіллі.

Запаси Стануму і Плюмбуму у земній корі достатньо обмежені. Найважливішою та майже єдиною рудою для отримання Стануму є каситерит (олов'яний камінь) PbS . Найбільш розповсюдженим мінералом Плюмбуму є галеніт PbS . Цей мінерал вміщує в себе до 0,1% Аргентуму. Значна доля світового добування Аргентуму пов'язана з переробкою цього мінералу. Для отримання Плюмбуму найбільше практичне значення мають поліметалічні сульфідні і змішані руди, які мають у своєму складі крім Pb ще і Zn, Cu і Fe.

У вільному стані в природі зустрічаються тільки Карбон (алмаз, графіт, карбін) і Станум у вигляді сріблясто-жовтих кристалів, які містять у собі також Au, Pt, Os, Zr і Cu.

Таблиця 4.1

Елементи	Кларк елемента (масова доля, яка надається в відсотках)	Мінерали та інші сполуки, до складу яких входять елементи
<i>C</i>	0,14	CaCO ₃ – кальцит (крейда, мрамур, вапняк), MgCO ₃ ·CaCO ₃ – доломіт, MgCO ₃ – магнезит; алмаз, графіт, антрацит (94-97%), буре вугілля (64-80%), кам'яне вугілля (76-95%), горючі сланці (56-78%), нафта (82-87%), природні горючі газу (до 99% CH ₄), торф (53-62%)
<i>Si</i>	27,6	SiO ₂ – кварц, силікати, алюмосилікати.
<i>Ge</i>	6·10 ⁻⁴	Знаходиться у вигляді домішок у силікатах, залізних, поліметалічних рудах і входить до складу германіту – Cu ₃ (Fe, Ge)S ₄ , аргіродиту – Ag ₈ GeS ₆ , канфільдиту – Ag ₈ (Sn, Ge)S ₆ .
<i>Sn</i>	4·10 ⁻³	SnO ₂ – касетерит, Cu ₂ FeSnS ₄ – станін.
<i>Pb</i>	1,5·10 ⁻³	PbS – галеніт, PbSO ₄ – англезит, PbCO ₃ – церусит.

4.3 Способи добування простих речовин

Штучне одержання алмазів засноване на використанні двох методів: перетворення графіту в алмаз в системі метал-графіт і вирощуванні алмазів на затравці з газової фази. В першому методі при тиску 4,0 ГПа і температурі 1200°C графіт розчинюється в рідкому металі-катализаторі (Ni, Mn, Fe, Rh, тощо), а потім кристалізується з металу на поверхні розділу твердої і рідкої фаз у вигляді алмазу, який є менш розчинним в рідкому металі, ніж графіт

Кристалізації алмазу сприяють колоїдні частинки графіту, які знаходяться у розплаві. Отримані таким способом алмази мають лінійний розмір біля 1 мм і вагу не більше 0,1 г.

Для збільшення розмірів алмазів уживають до розкладу вуглеводнів на поверхні невеликого кристалу алмаза (затравки):



Карбон, який утворюється внаслідок проходження останньої реакції добуває кристалічну решітку алмаза-затравки, збільшуючи його розміри.

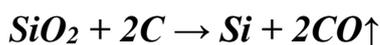
Утворення кристалів графіту на поверхні алмазу в цьому випадку має труднощі тому, що атоми Карбону повинні розташовуватися згідно структури алмазу, а це не відповідає структурі графіту. Параметри цього перетворення: 13-133 Па, 1000-1200°C.

Для отримання штучного графіту використовують суміш коксу, піску і смоли, яку нагрівають до 3000°C. Чорний графіт (вугілля, сажа, кокс) отримують при піролізі органічних речовин (метан, ацетилен, тощо).

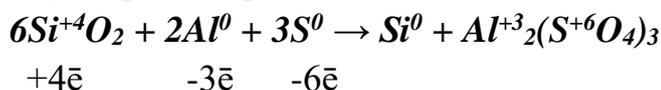
Третя алотропна модифікація Карбону – α -карбін утворюється при нагріванні ацетилену до 1000°C в присутності солей Cu^{2+} і Cu^+ , які виконують роль каталізаторів:



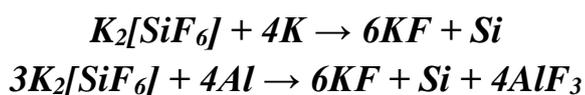
У промисловості технічний кремній з чистотою 95-98% отримують відновленням силіцій(IV) оксиду вуглецем в електричній печі при температурі 1900°C:



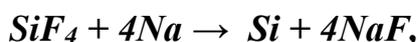
Також використовують відновлення залізної руди, яка має у своєму складі SiO_2 коксом – при цьому утворюється сплав кремнію з залізом – феросиліцій. Нагрівання суміші кремнезему та сірки з металічним алюмінієм також призводить до утворення кремнію:



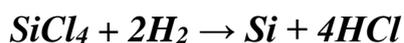
Відновлення калій гексафторосилікату металевим калієм або алюмінієм також надає можливість утворення технічного кремнію:



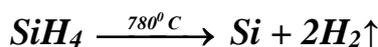
Технічний кремній з чистотою не менш 98% отримують відновленням тетрагалогенідів силіцію металевим натрієм або калієм:



або в газовій фазі воднем:



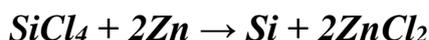
Особливої чистоти кремній добувають термічним розкладом силану:



або силіцій(IV) іодиду:



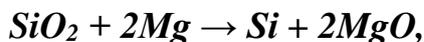
Для цієї ж цілі використовують відновлення силіцій(IV) хлориду цинком у газовій фазі:



Існує ще один промисловий спосіб добування кремнію, який полягає у електролізі натрій гексафторосилікату(IV) у рідкому натрій фториді:



У лабораторних умовах кремній можна отримати відновленням силіцій(IV) оксиду металевим магнієм:



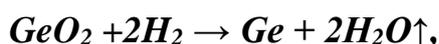
але не можна надавати надлишок магнію, оскільки останній починає реагувати з кремнієм з утворенням магній силіциду Mg_2Si .

Ще один лабораторний спосіб добування кремнію полягає у відновненні силіцій тетрахлориду літій тетрагідрідоалюмінатом при температурі вище 450 °С:

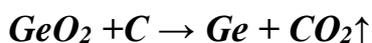


Дрібнокристалічний (аморфний) кремній утворюється при кристалізації цієї простої сполуки з газової фази на поверхнях з температурою нижче 600°С.

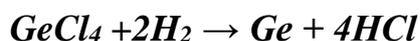
Добування германію засноване на відновненні германій(IV) оксиду воднем при температурі 600-650°С:



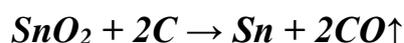
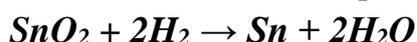
або відновленні GeO_2 коксом при температурі 500-600°С у атмосфері водню:



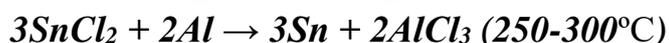
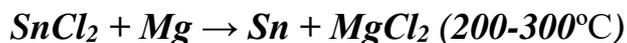
Германій можна отримати також при відновленні германій(IV) хлориду воднем при 700°С:



Металево олово отримують при відновленні станум(IV) оксиду (касетеріту) воднем при 500-600°С або коксом при 800-900°С:



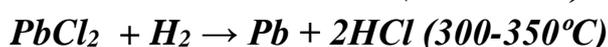
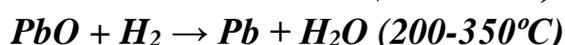
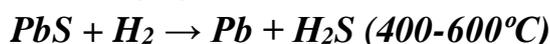
Застосовують також метод металотермії:



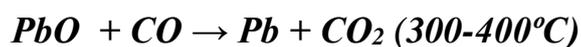
або електрохімічний метод:



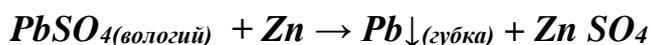
Способи отримання свинцю є також досить різноманітними і засновані на відновленні сполук Плюмбуму(II) воднем:



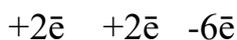
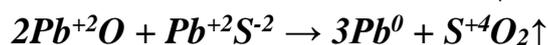
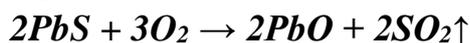
або на відновленні карбон(II) оксидом:



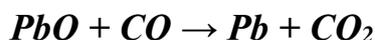
або металевим цинком:



Промисловий спосіб добування свинцю передбачає окиснення плумбюм(II) сульфїду (галенїту) киснем повітря і подальше відновлення плумбюм(II) оксиду, який утворюється або надлишком галенїту:



або карбон(II) оксидом:



Особливо чистий свинець отримують електролізом водного розчину плумбюм(II) нітрату:



4.4 Будова простих речовин р-елементи IVA групи

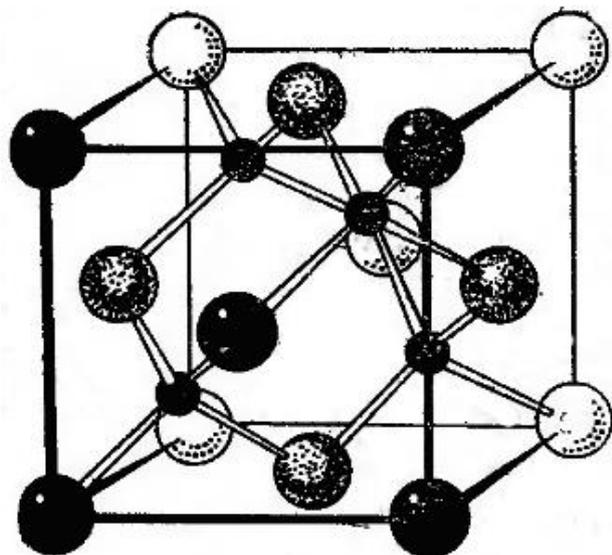


Рис.4.1. Кубічна гранецентрована решітка алмазу ($a=356$ нм)

ковалентний неполярний зв'язок, а координаційне число атомів Карбону дорівнює 4.

Графіт (див. рис. 4.2.а) утворює гексагональну структуру з параметрами $a=246$ нм і $c=670$ нм. У межах цієї гексагональної структури

Згідно характерних гібридних станів орбіталей атоми Карбону можуть об'єднуватися в полімерні утворення координаційної (sp^3), шарової (sp^2) і лінійної (sp) структури. Цим типам гібридизації відповідають три типи простих речовин: алмаз, графіт і карбін. Алмаз (див. рис. 4.1.) утворює кубічну гранецентровану решітку з параметром $a=356$ нм. Довжина зв'язку С - С в цієї модифікації Карбону складає 154 нм, а валентний кут є суворо тетраедричним, тобто складає $109^\circ 28'$. Зрозуміло, що в цій сполуці існує

існує три шари атомів Карбону, які знаходяться один від одного на відстані 335 пм (рис. 8.24.б).

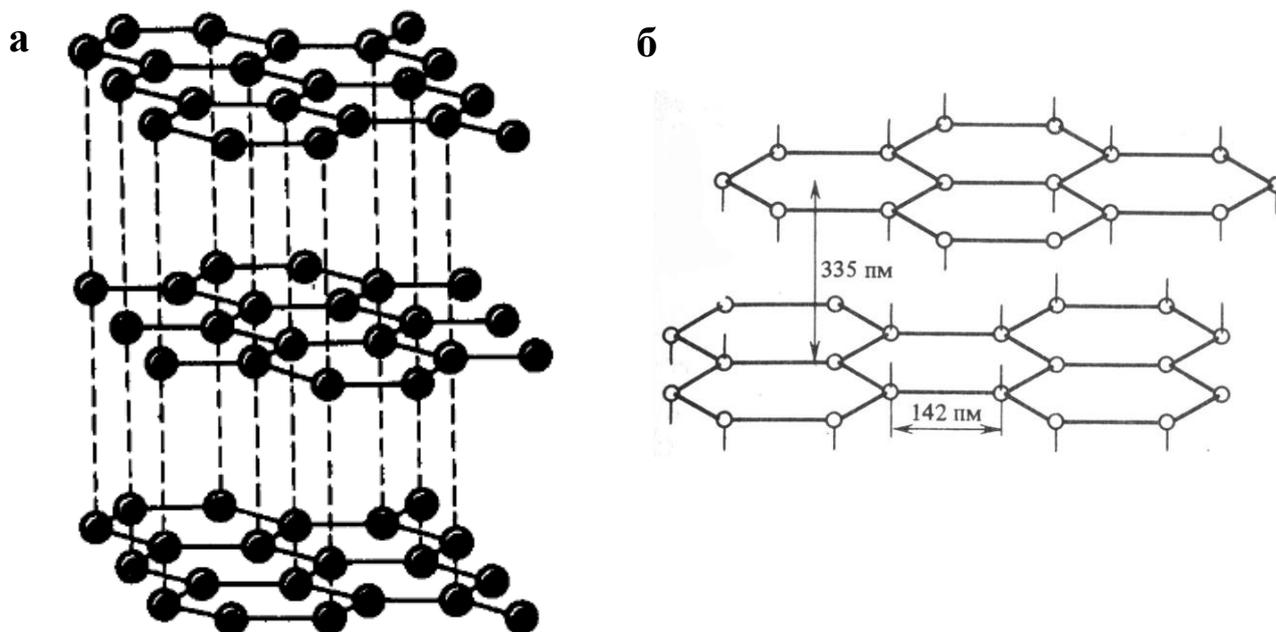


Рис. 4.2 а) Гексагональна структура графіту;
б) фрагмент кристалічної решітки графіту.

Це значно більше, ніж відстань між атомами Карбону в окремому шарі - 142 пм. Розрахунки вказують, що міцність хімічних зв'язків в площині окремої макромолекули (716 кДж/моль) значно більше, ніж між шарами цих макромолекул (всього 17 кДж/моль), а це певним чином впливає на фізичні та хімічні властивості цієї алотропної модифікації Карбону.

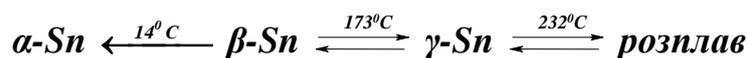
В межах окремої макромолекули атоми Карбону знаходяться в sp^2 -гібридному стані. Це визначає валентний кут $C - C - C$, який складає 120° . Четвертий валентний електрон кожного з атомів Карбону приймає участь в утворенні π -зв'язків між цими атомами. Вказані π -зв'язки є делокалізованими, що наближає кратність зв'язків $C - C$ до 1,5, а сама делокалізація π -зв'язків також впливає на властивості графіту.

Третя алотропна модифікація Карбону – карбін, як і графіт утворює гексагональну решітку, яка побудована з прямолінійних ланцюгів C_∞ , в яких кожен атом Карбону утворює по два σ - і по два π -зв'язка. sp -Гібридизація орбіталей атому Карбону надає можливість утворення молекули $H-(C\equiv C-C\equiv C)_n-H$ (α -карбіну) або $H_2(C=C=C)_nH_2$ (β -карбіну). Відстань між ланцюгами у α - і β -карбіні є меншою, ніж між шарами графіту, що пояснюється більш сильною міжмолекулярною взаємодією в модифікаціях α - і β -карбіну. В графіті та карбіні координаційне число атомів Карбону поступово зменшується до трьох і двох, але в усіх трьох модифікаціях,

включаючи й алмаз, атоми Карбону утворюють ковалентні зв'язки з сусідніми атомами.

Кремній і германій мають кубічні гранецентровані решітки з параметром $a=542$ пм і 566 пм відповідно. Тобто ці структури є схожими зі структурою алмазу. Коричневий, так званий «аморфний» кремній уявляє собою дрібнокристалічну форму кубічної модифікації.

Олово має три поліморфні модифікації, які можуть перетворюватися одна в одну:



α -Модифікація олова має кубічну гранецентровану решітку з параметром $a=649$ пм. β -Модифікація має тетрагональну структуру (рис. 8.10) з періодами $a=583$ пм і $c=318$ пм. Утворення ромбічної γ -модифікації, яка є стійкою від 161°C до температури плавлення не є остаточно доведеною.

В простих сполуках: Кремній, Германій і α -модифікації олова, які мають кубічні гранецентровані решітки координаційні числа атомів Силіцію, Германію і Стануму дорівнюють 4, а хімічні зв'язки в цих простих сполуках слід віднести до ковалентних неполярних.

Свинець має гранецентровану кубічну решітку типу купруму з параметром $a = 495$ пм. Свинець на відміну від олова поліморфних модифікацій не утворює.

4.5 Фізичні та хімічні властивості простих речовин

Алотропна модифікація Карбону – алмаз являє собою прозору, безбарвну речовину, є найтвердішою з усіх відомих у природі речовин. Він не проводить електричний струм, погано проводить тепло, хімічно малоактивний. Графіт – сіро-чорна кристалічна речовина з металічним блиском, дуже м'який, проводить електричний струм, тугоплавкий, жаростійкий і хімічно інертний, але його хімічна активність значно вище, ніж у алмазу. Третя модифікація Карбону – карбін являє собою кристали білого кольору.

Компактний кремній є речовиною сріблясто-сірого кольору з металевим блиском. Компактний германій – речовина сріблястого кольору з металевим блиском, він є діамагнітним, має напівпровідникові властивості. Германій крихкий: не піддається холодній та гарячій обробці тиском до 550°C , вище цієї температури стає пластичним. β -олово (біле олово) – сріблясто-білий блискучий метал, який має незначну твердість, але велику пластичність, ковкість і легкоплавкість. Цей метал має найменшу температуру плавлення (232°C) серед усіх простих сполук, які утворюють р-елементи цієї групи. Нижче 14°C β -модифікація олова переходить в α -Sn (сіре

олово), яке має меншу, ніж у β -Sn густину, тому цей поліморфний перехід супроводжується руйнуванням β -модифікації, яка отримала назву „олов’яна чума”. Біле олово слабо парамагнітне, при температурі плавлення воно стає діамагнітним, процес зворотній. Сіре олово діамагнітне. Температура переходу в надпровідний стан складає 3,72 К. Свинець – метал сірого кольору, має низьку температуру плавлення (див. табл. 8.26.).

Зростання ковалентних і металічних радіусів в ряду цих елементів від Карбону до Плюмбуму посилює металічні властивості, при цьому Карбон істотно відрізняється від інших елементів IV А-групи високим показником енергії іонізації. Тому Карбон – це типовий неметалічний елемент. Германій має металічні ознаки, а Станум і Плюмбум виявляють типові металічні властивості.

Перехід від Карбону до Стануму супроводжується посиленням основних властивостей сполук цих елементів. Так, гідроксиди C, Si і Ge відносяться до кислот: H_2CO_3 , H_4SiO_4 , H_2GeO_3 , а гідроксиди Sn і Pb виявляють вже амфотерні властивості.

Таблиця 4.2.

Властивості р-елементів IV Агрупи

<i>Властивості</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Ge</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>
<i>Радіус атома, пм</i>					
<i>ковалентний</i>	77	117	122	140	–
<i>металічний</i>	–	134	139	158	175
<i>Енергія іонізації, $E \rightarrow E^+ + e$, eВ</i>	11,26	8,15	7,9	7,34	7,42
<i>Відносна електронегативність</i>	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
<i>Густина, г/см³</i>	3,52 (алмаз) 2,26 (графіт)	2,42 (кристал)	5,32	7,30 (біле) 5,85 (сіре)	11,34
<i>Температура плавлення, °С</i>	3750 (графіт)	1415	937	232	327
<i>Стандартний окисний потенціал у розчині (E^{4+} / E), В</i>	*	*	*	+0,01	+0,77

* - величини потенціалів невідомі в науковій літературі

Вище вказувалось на вплив явища d- і f-стискання на енергетичні характеристики і величину електронегативності р-елементів III А-групи. Теж саме відбувається з р-елементами IV А-групи, але не в усіх випадках. Так зростає перша енергія іонізації при переході від Sn до Pb, але при переході

від Si до Ge вона зменшується. Напроти відносна електронегативність зростає від Si до Ge, але падає при переході від Sn до Pb. f-Стискання, що згадувалося вище, пояснює різке зростання величини окисного потенціалу системи Pb^{+4}/Pb^0 порівняно з системою Sn^{+4}/Sn^0 .

Неможливість існування іонів C^{4+} , Si^{4+} і Ge^{4+} в кристалічному стані і у розчинах пояснюється тим, що переходам $E \rightarrow E^+ \rightarrow E^{2+} \rightarrow E^{3+} \rightarrow E^{4+}$ відповідають дуже великі затрати енергії (наприклад, для Карбону перша енергія іонізації вже складає 11,26 еВ). Розрахунки вказують, що електростатична взаємодія іонів E^{4+} з будь-якими аніонами не може компенсувати витрати енергії для утворення іонів E^{4+} .

Поступове зниження температури плавлення простих сполук від графіту до свинцю ($3750 \rightarrow 327^\circ C$) пояснюється зміною атомної кристалічної решітки графіту на металічну решітку свинцю.

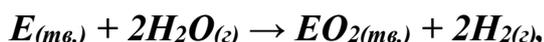
Згадані вище зміни енергетичних характеристик впливають і на хімічні властивості цих простих речовин. Наприклад, графіт не реагує з водою при звичайних умовах і вступає в зворотну взаємодію з парою лише при $t = 800-1000^\circ C$:



Кремній виявляє більшу хімічну активність і утворює вже при $t = 400-500^\circ C$ силіцій(IV) оксид:



За літературними даними германій, β -олово і свинець взагалі не здатні до взаємодії з водою. Тому, має певний інтерес розрахунок ΔG^0_{298} гіпотетичних перетворень:



які відбувались би за стандартних умов. В цих перетвореннях

<i>EO_2 відповідно:</i>	<i>SiO_2</i>	<i>GeO_2</i>	<i>SnO_2</i>	<i>PbO_2</i>
<i>ΔG^0_{298} х.р, кДж</i>	<i>-396</i>	<i>-64</i>	<i>-62</i>	<i>240</i>
	<i>імовірність проходження реакції</i>			



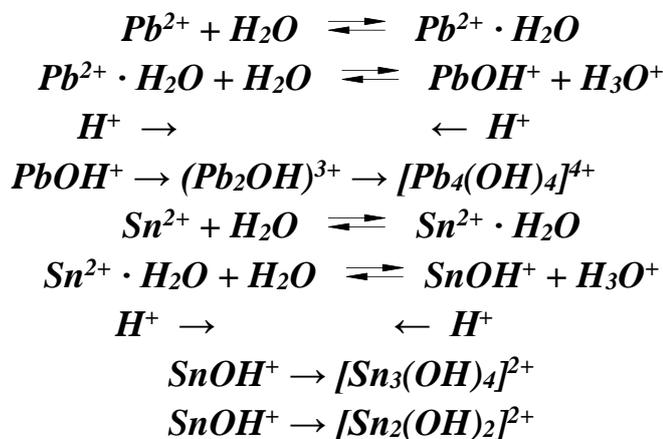
Розрахунки ΔG^0_{298} були виконані за даними ΔG^0_{298} для тетрагональних модифікацій оксидів EO_2 . Зробити відповідні розрахунки для CO_2 не є можливим, оскільки немає відомостей про ΔG^0_{298} цього оксиду у твердому стані. Наведені вище розрахунки вказують, що прагнення цих р-елементів до утворення вищих оксидів в конкретному перетворенні зменшується, що можна пояснити тим, що для елементів, які мають типові металічні властивості виявлення вищого додатного ступеня окиснення не є характерним.

Хімічні властивості простих речовин наведені в таблиці 8.27 (прокреслення, що позначається символом «-» в цій таблиці, визначає відсутність взаємодії між речовинами або відсутність відомостей про цю взаємодію в науковій літературі).

4.6 Хімія водних розчинів

У водному розчині Карбон, Силіцій і Германій існують у вигляді іонів CO_3^{2-} , CN^- , CN_2^- , NCS^- , OCN^- , SiO_4^{4-} , $[SiF_6]^{2-}$, GeO_4^{4-} , або у вигляді відповідних молекул кислот: H_2CO_3 – карбонатної, HCN – ціанідної, H_2CN_2 – ціанамідної, $HNCS$ – ізотіюціанатної, $HO CN$ – ціанатної, H_4SiO_4 – ортосилікатної, $H_2[SiF_6]$ – гексафторосилікатної і H_4GeO_4 – ортогерманатної. Всі наведені вище іони, за винятком NCS^- , $[SiF_6]^{2-}$ здатні до протолітичної взаємодії з молекулами води та виконують при цьому роль аніонних основ. Здатність до протолітичної взаємодії з водою зростає у ряду: OCN^- , CO_3^{2-} , CN_2^- , GeO_4^{4-} , CN^- , SiO_4^{4-} -іонів.

Лише Станум і Плюмбум можуть існувати у розчинах у вигляді гідратованих катіонів з зарядом «+2». Але після розчинення у воді ці катіони підлягають достатньо складним перетворенням, які можна надати схематично у вигляді наступних реакцій:

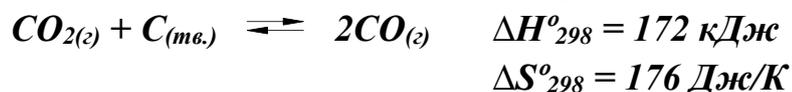


З вище наведеної схеми можна зробити висновок, що аквакомплекси Sn(II) і Pb(II) виконують в протолітичних рівновагах роль катіонних кислот, при цьому кислотні властивості аквакатіонів Sn(II) значно перевищують такі ж для сполук Pb(II): $K_{a1}(Sn^{2+} \cdot H_2O) = 7,94 \cdot 10^{-3}$ і $K_{a1}(Pb^{2+} \cdot H_2O) = 7,08 \cdot 10^{-7}$.

При значеннях рН=1-4 з водних розчинів в присутності хлоридної кислоти кристалізується не гідрат $SnCl_2 \cdot H_2O$, а більш складні сполуки: $[Sn_4(OH)_6]Cl_2$ або $[Sn(H_2O)Cl_2] \cdot H_2O$.

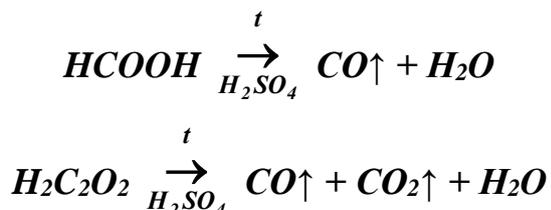
4.7.1 Способи добування оксидів р-елементів IV групи зі ступенем окиснення «+2»

У промислових умовах карбон(II) оксид утворюється при згоранні вуглецю або карбонвмісних сполук при нестачі кисню, а також в наслідок взаємодії карбон(IV) оксиду з розжареним вугіллям:



Ця реакція є оборотною, її проходження праворуч визначає ентропійний фактор, а проходження ліворуч – ентальпійний фактор. При температурі вище 500°C починається реакція дисмутації CO до CO_2 і C , але вище 1100°C вище позначена рівновага зміщується праворуч. Тому не можна пропускати газу, у складі яких є CO через трубопроводи, які розігріті до 500°C, оскільки може відбутися закупорювання трубопроводів графітом, який почне утворюватися на стінках цього обладнання.

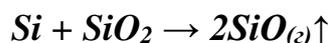
У лабораторних умовах карбон(II) оксид отримують розкладом мурашиної або щавлевої кислоти:



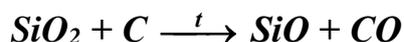
У останньому випадку для відокремлення CO від CO_2 суміш газів перепускають через водний розчин натрій або калій гідроксиду:



Силіцій(II) оксид добувають або завдяки реакції конмутації між кремнієм і силіцій(IV) оксидом, яка відбувається при температурі 1100-1400°C у вакуумі:

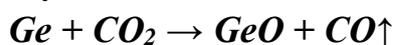


або за рахунок відновлення силіцій(IV) оксиду коксом при температурі 1300°C також у вакуумі:

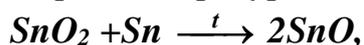


але в останньому перетворенні в якості побічного продукту утворюється ще силіцій(IV) карбід SiC .

Окиснення германію карбон(IV) оксидом при нагріванні призводить до утворення германій(II) оксиду:



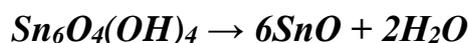
Способи добування станум(II) і плюмбум(II) оксидів є більш різноманітними. Станум(II) оксид можна отримати завдяки реакції конмутації, яка відбувається при температурі 1000-1100°C:



або розкладом станум(II) гідроксиду при температурі 60-120°C у атмосфері водню:



або термолізом метаягідроксиду Sn(II), або термолізом станум(II) оксалату:



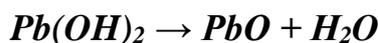
Взаємодія станум(II) хлориду з натрій карбонатом при 750-900°C у атмосфері азоту, а також нагрівання цієї ж солі з калій гідроксидом призводить до утворення необхідного оксиду:



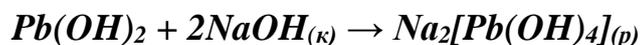
Можна також отримати цей оксид при розчиненні станум(II) гідроксиду у концентрованому розчині натрій гідроксиду і наступному кип'ятині лужного розчину у атмосфері азоту:



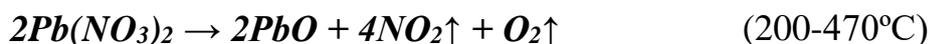
Плюмбум(II) оксид добувають при термічному розкладі плюмбум(II) гідроксиду при 100-145°C:



або послідовним розчиненням цього гідроксиду у розчині лугу і наступним нагріванням цього лужного розчину:



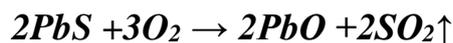
Термічний розклад плюмбум(II) карбонату і нітрату також призводить до утворення цього оксиду:



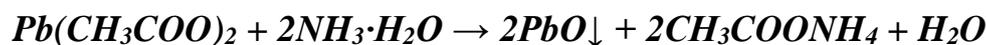
Нагрівання останньої солі з ферум(II) оксидом при температурі 500-600°C призводить до утворення плюмбум(II) оксиду:



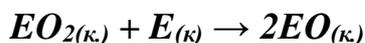
Окиснення плюмбум(II) сульфїду киснем повітря надає відповідний оксид:



Взаємодія водного розчину аміаку з розчином плюмбум(II) ацетату надає той же результат:



Загальним методом отримання оксидів р-елементів IV-ої групи зі ступенем окиснення «+2» можна вважати реакцію конмутації



де EO:	CO*	SiO*	GeO	SnO	PbO
$\Delta G^{\circ}_{x.p.}$, кДж:	120	602	41	6	-158

імовірність проходження реакції



* - розрахунки ΔG°_{298} виконані для оксидів CO, CO₂ і SiO, які знаходяться у газовій фазі.

Отримані дані по ΔG°_{298} вказують на те, що найбільшу термодинамічну стійкість виявляють сполуки Силіцію зі ступенем окиснення «+4», але при переході від Si до C і від Si до Pb стійкість цього ступеня окиснення зменшується, а для сполук Плюмбуму це перетворення стає вже можливим за стандартних умов.

Серед усіх п'яти оксидів найбільше практичне застосування мають карбон(II) оксид і силіцій(II) оксид. Промислові методи добування цих оксидів були надані вище.

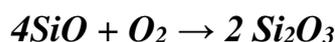
4.7.2 Фізичні та хімічні властивості оксидів р-елементів IV групи зі ступеням окиснення «+2»

Карбон(II) оксид за звичайних умов являє собою газ, який не має кольору і запаху, трохи легше повітря. Оксиди **Si**, **Ge**, **Sn** і **Pb** зі ступенем окиснення «+2» являють собою за звичайних умов тверді сполуки різних кольорів (див. табл. 8.28). Усі оксиди при звичайних умовах погано розчинюються у воді та не реагують з нею. За хімічною природою ці оксиди поділяються на несолетворні (**CO** і **SiO**) і амфотерні, у яких або переважають кислотні (**GeO**), або основні властивості (**SnO**, **PbO**), тобто можна вважати, що при переході від **CO** до **PbO** основний характер цих сполук зростає.

Достатньо своєрідно відбувається взаємодія цих оксидів з киснем повітря. Завдяки тому, що енергія розриву хімічних зв'язків в молекулі **CO** складає 1076 кДж/моль і є найбільшою серед відомих бінарних сполук, цей оксид самовільно загоряється на повітрі лише вище 700°C (див. табл. 8.28), але ця взаємодія супроводжується значним екзотермічним ефектом:



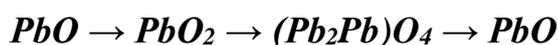
Силіцій(II) оксид при взаємодії з киснем в інтервалі температур 350-1000°C утворює сполуку Силіцію зі ступенем окиснення «+3»:



Германій(II) оксид починає окиснюватися на повітрі при температурі 550°C і за теоретичними розрахунками перехід:

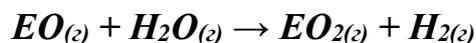


супроводжується також значним екзотермічним ефектом. Станум(II) оксид перетворюється в **SnO₂** вище 220°C, а плюмбум(II) оксид в цих умовах зазнає доволі складних перетворень:



спочатку зв'язуючи кисень, а потім утворюючи його. Тобто термічно більш стійким можна вважати оксид **PbO**.

Розрахунки ΔG° двох реакцій:



де E: C і Si відповідно вказують, що більш імовірним є перетворення **CO** в **CO₂**, оскільки для останньої взаємодії ΔG° складає -28 кДж, а для перетворення $SiO_{(r)} \rightarrow SiO_{2(r)}$ ΔG° дорівнює 33 кДж. Дійсно, у реальних умовах **CO** перетворюється в **CO₂** при температурі вище 230°C в присутності каталізатору **Fe₂O₃**:

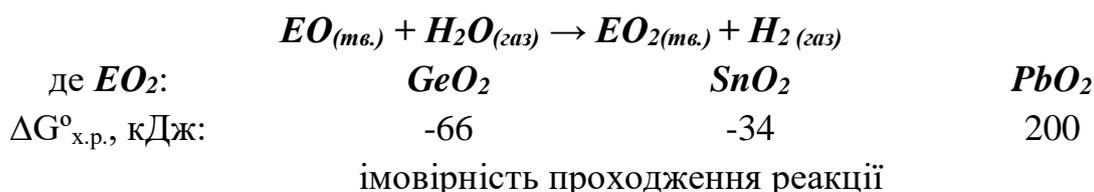


а для перетворення:



потрібна більш висока температура (500°C).

Для тетрагональних модифікацій оксидів **Ge**, **Sn** і **Pb** зі ступенем окиснення «+2» і «+4» розрахунки ΔG° відповідних гіпотетичних реакцій надають наступні результати:

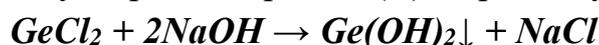


Останні розрахунки вказують на те, що Германій у своїх сполуках, зокрема в оксидах, прагне до ступеня окиснення «+4», а Плюмбум – навпроти до ступеня окиснення «+2», що можна пояснити зростанням металевих властивостей елементів при переході від **Ge** до **Pb**.

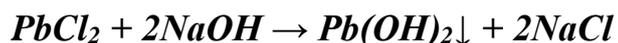
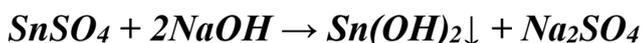
Згідно даних ΔH°_{298} і ΔG°_{298} серед цих оксидів термодинамічно найбільш стійким є **SiO**. Утворення цього оксиду відбувається з найбільшим екзотермічним ефектом.

Способи добування гідроксидів р-елементів IV групи зі ступеням окиснення «+2»

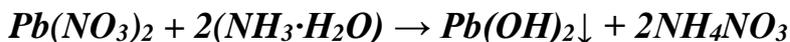
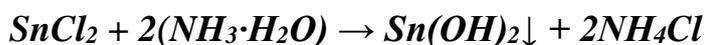
Оксиди **CO** і **SiO** є несолетворними і тому у цих сполук не існує відповідних гідроксидів. Додавання розчину луку до розчину германій(II) хлориду призводить до утворення германій(II) гідроксиду:



Способи добування станум(II) і плюмбум(II) гідроксидів є більш різноманітними. Взаємодія нітратів, сульфатів або хлоридів Sn(II) і Pb(II) з розведеними водними розчинами натрій гідроксиду призводить до утворення відповідних гідроксидів:



Той самий результат можна отримати при використанні концентрованого розчину гідрату аміаку:



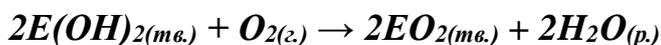
Внаслідок кип'ятіння розведеного водного розчину станум(II) сульфату також утворюється відповідний гідроксид:



Повільне окиснення порошкоподібного свинця у присутності води призводить до утворення п्लомбум(II) гідроксиду:



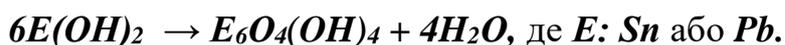
За фізичними властивостями гідроксиди цих елементів являють собою білі, драглисті, термічномацостійкі та малорозчинні у воді сполуки. Всі три гідроксиди мають амфотерні властивості, але у Ge(OH)_2 переважають кислотні, а у Pb(OH)_2 основні властивості. Останнє можна підтвердити даними перших констант основності сполук Sn(OH)_2 і Pb(OH)_2 , які складають відповідно $2,88 \cdot 10^{-9}$, $9,55 \cdot 10^{-4}$. Як зазначалося вище при переході від сполук Ge до сполук Pb стійкість ступеня окиснення «+2» зростає. На це вказують розрахунки ΔG°_{298} гіпотетичних реакцій:



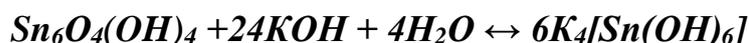
імовірність проходження реакції



Останні дослідження вказують, що гідроксиди Sn(OH)_2 і Pb(OH)_2 у момент їх утворення з відповідних солей і гідроксидів лужних металів підлягають полімеризації з одночасним виділенням частки води за загальною схемою:



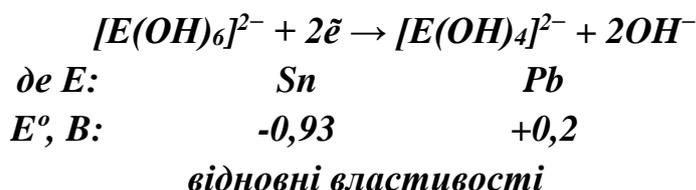
Оксид-гідроксиди Sn(II) і Pb(II) виявляють амфотерні властивості, які є більш характерними для гексастанум(II) тетраоксотетрагідроксида:



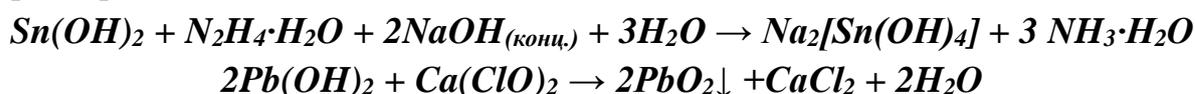
Відрізняються сполуки Sn і Pb зі ступенем окиснення «+2» і відновними властивостями. Наприклад, станум(II) гідроксид здатен відновити бісмут(III) гідроксид у лужному середовищі:



У плюмбум(II) гідроксиду такої здатності немає. Пояснюється це тим, що відновні властивості гідроксокомплексів стануму і плюмбуму дуже відрізняються між собою за значенням окисного потенціалу:



Відновні властивості гідроксидів цих металів виявляються у таких перетвореннях:



Таблиця 4.3.

Властивості гідроксидів стануму(II) і плюмбуму(II)

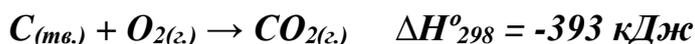
	<i>Sn(OH)₂</i>	<i>Pb(OH)₂</i>
Вигляд	Біла, термічно нестійка сполука	Біла, термічно нестійка сполука
Відношення до:	не розчинюється	не розчинюється
а) H₂O хол./гор.		
б) NH₃·H₂O (розв.) хол./гор.	розчинюється	не розчинюється
в) NaOH (розв.) хол./гор.	<i>Na₂[Sn(OH)₄]</i>	<i>Na₂[Pb(OH)₄]</i>
г) NaOH (конц.) хол.	<i>Na₂[Sn(OH)₄]</i>	<i>Na₂[Pb(OH)₄]</i>
д) HNO₃ (розв.) хол./гор.	<i>Sn(NO₃)₂ + H₂O</i>	<i>Pb(NO₃)₂ + H₂O</i>
е) H₂SO₄ (розв.) хол./гор.	<i>SnSO₄ + H₂O</i>	<i>PbSO₄↓ + H₂O</i>
ж) HCl (розв.) хол./гор.	<i>SnCl₂ + H₂O</i>	<i>PbCl₂↓ + H₂O</i>
Ентальпія утворення, ΔH°₂₉₈, кДж/моль	-561*	-545*
Енергія Гібсса утворення, ΔG°₂₉₈, кДж/моль	-492*	-452*

*-Дані для ΔH°₂₉₈ і ΔG°₂₉₈ надані відповідно для аморфної модифікації *Sn(OH)₂* і гексагональної модифікації *Pb(OH)₂*.

З останньої таблиці випливає, що термодинамічно більш стійкою є сполука *Sn(OH)₂* та її утворення супроводжується більшим тепловим ефектом.

На відміну від оксидів р-елементів IV групи зі ступенем окиснення «+2» способів добування оксидів цих елементів зі ступенем окиснення «+4» набагато більше. Тому в цьому розділі будуть надані найбільш загальні для

більшості оксидів методи їх отримання. Карбонвмісні матеріали, зокрема графіт, згорають на повітрі при температурі 600-700°C:



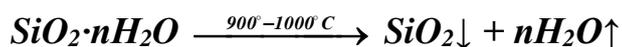
У промисловості цей оксид отримують також у гігантських кількостях при термічному розкладі кальцій карбонату:



Взаємодія натрій метасилікату з розведеним розчином хлоридної кислоти призводить до утворення силіцій(IV) оксиду:



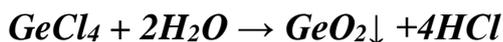
Цей оксид також утворюється при розкладі гідрату силіцій(IV) оксиду:



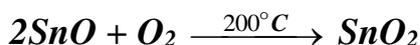
Германій під дією концентрованої нітратної кислоти повільно перетворюється в свій оксид:



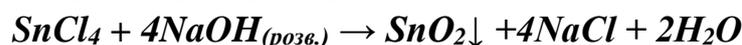
Германій(IV) хлорид за звичайних умов підлягає повному гідролізу і утворює також германій(IV) оксид:



Як згадувалось вище станум(II) оксид доволі легко перетворюється на станум(IV) оксид:



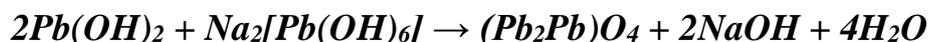
Станум(IV) хлорид, який, як і $GeCl_4$ можна віднести до галогенангідридів повністю підлягає лужному гідролізу:



Для отримання подвійного оксиду $(Pb_2Pb)O_4$ (сурику) найчастіше застосовують або окиснення сполук Плюмбуму зі ступенем окиснення «+2»:



або взаємодією сполук цього елемента зі ступенем окиснення «+2» і «+4»:



Плюмбум(IV) оксид утворюється при дії розведеної нітратної кислоти на сурик:



або простим додаванням води до розчину натрій гексагідроксоплюмбату(IV):



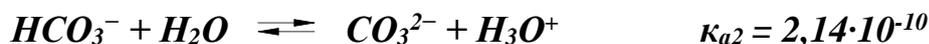
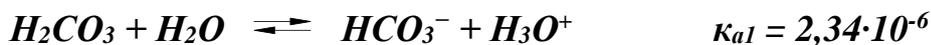
Зі всіх оксидів найбільше багатотоннажне застосування має силіцій(IV) оксид, але спеціальних методів добування цього оксиду не існує, оскільки він є у достатньої кількості у природі (звичайний річковий або кар'єрний пісок).

Як вказувалось вище, карбон(IV) оксид незначно розчинюється у воді: 1л H_2O при 25°C і 100 кПа поглинає 0,76 л CO_2 . Менш ніж 1% CO_2 , який

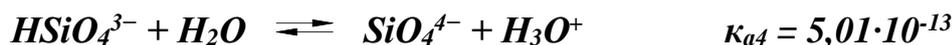
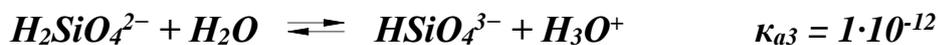
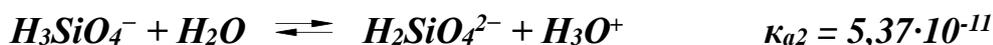
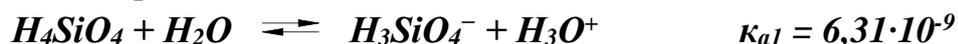
розчинюється у воді, здатен до взаємодії з водою, при цьому утворюється карбонатна кислота:



Карбонатна кислота є слабкою двохосновною кислотою:

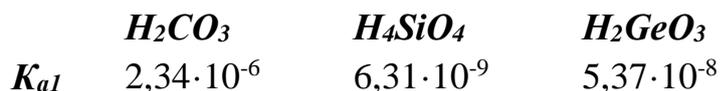


Мономерна слабка ортосилікатна кислота H_4SiO_4 здатна до чотирьохстадійної протолітичної взаємодії з водою:



Метагерманатна кислота має властивості слабкої двохосновної кислоти: $K_{a1} = 5,37 \cdot 10^{-8}$; $K_{a2} = 5,25 \cdot 10^{-12}$.

Порівнюючи перші константи кислотності цих сполук можна зробити висновок, що найбільш кислотні властивості виявляє карбонатна кислота, а найменші – ортосилікатна:



кислотні властивості



Останнє пояснює, чому можуть відбуватися в присутності повітря з часом перетворення натрій метасилікату і натрій ортосилікату у силіцій(IV) оксид і натрій карбонат:



Карбонатна кислота здатна до взаємодії з розчинами лугів з утворенням карбонатів або гідрогенкарбонатів:



Можлива взаємодія цієї кислоти з її середніми солями з утворенням гідрогенкарбонатів:





До речі, останнє перетворення пояснює причину накопичення гідрогенкарбонатів у джерельних водах: тверді карбонати, які знаходяться у підземних горизонтах землі розчинюється поступово під дією карбонатної кислоти і у вигляді гідрогенкарбонатів виходять на поверхню землі.

Ортосилікатна кислота на відміну від карбонатної здатна з часом до полімеризації у молекулу складу $H_6Si_2O_7$, яка у свою чергу також з часом перетворюється в гідрозоль $(H_2SiO_3)_n$.

Серед гідридів р-елементів цієї групи найбільш стійкими є метан CH_4 , силан SiH_4 і герман GeH_4 .

Ці гідриди є родоначальниками трьох гомологічних рядів: алканів C_nH_{2n+2} , силанів Si_nH_{2n+2} і германів Ge_nH_{2n+2} , але будуть розглянуті способи добування лише метану, силану і герману.

Метан є головною складовою (близько 94%) природного газу і тому спеціальних промислових способів добування цієї сполуки не існує. У лабораторних умовах невеликі кількості цього газу можна отримати при нагріванні суміші натрій ацетату і натрій гідроксиду:



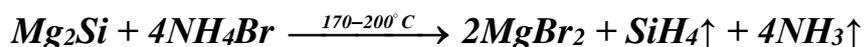
або при взаємодії алюміній карбїду з водою:



Силан отримують гідролізом магній силїциду:



але в цьому випадку утворюються також гомологи силану (від Si_2H_6 до Si_8H_{18}), при цьому сам силан руйнується водою. Збільшити вихід силану вдається при взаємодії силїциду з амоній бромідом у середовищі рідкого аміаку:



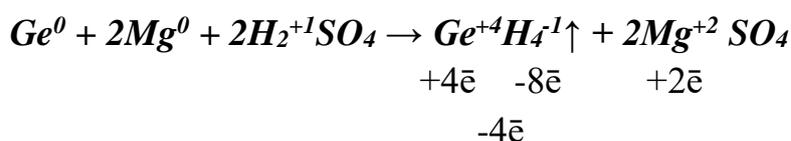
Існує ще два способи добування силану з силїцій(IV) оксиду:



і з силїцій(IV) хлориду у ефірному розчині при $0^\circ C$:



Герман утворюється спільно зі сумішню його гомологів Ge_nH_{2n+2} при взаємодії металевого германію з магнієм в присутності розведеної сульфатної кислоти:



Гідриди загальної формули EH_4 здатні утворювати також Sn і Pb. Але стійкість цих сполук порівняно з CH_4 , SiH_4 та GeH_4 значно менша і тому добування гідридів Sn та Pb не розглядається.

Всі три гідриди в газоподібному і кристалічному стані існують у вигляді правильних тетраедрів, у центрі яких розташовані відповідно атоми Карбону, Силіцію і Германію, а у вершинах тетраедрів – атоми Гідрогену (рис. 8.28 а і б). Довжина зв'язків C - H, Si - H і Ge - H складає в цих гідридах відповідно 109, 148 і 153 пм. Атоми *C*, *Si* і *Ge* в цих сполуках знаходяться в стані sp^3 -гібридизації, а координаційні числа атомів р-елементів дорівнюють чотирьом. Атоми Si, Ge, H і C мають значення відносної електронегативності відповідно 1,8; 1,8; 2,1 і 2,5, тому можна вважати, що в цих молекулах існує ковалентний полярний зв'язок, при цьому у молекулі метану електронна густина зміщується в напрямку атому Карбону, а в молекулах силану і герману – в напрямку атомів Гідрогену. Тому і формальний ступінь окиснення Карбону у сполуках такого типу дорівнює «-4», а Силіцію і Германю «+4».

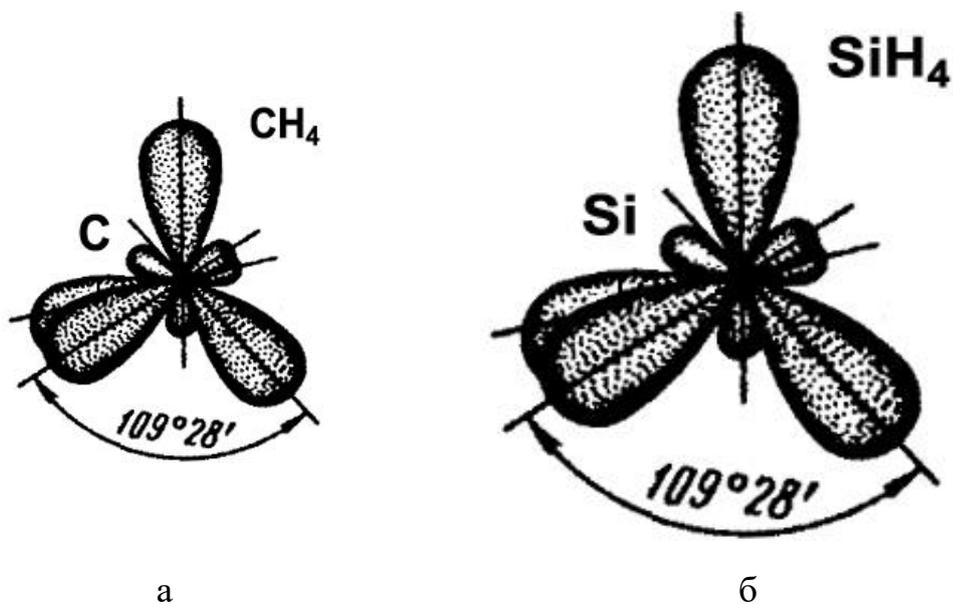
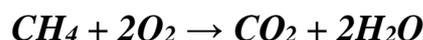


Рис. 4. . а, б. Схеми перекривання атомних орбіталей в молекулах CH_4 та SiH_4

Всі гідриди р-елементів IV групи є газоподібними речовинами, але їх температура плавлення і температура кипіння поступово збільшується при переході від CH_4 до SnH_4 , наприклад температура кипіння цих двох гідридів складають відповідно $-161,5^\circ\text{C}$ і -52°C . Найменш стійким є плюмбан – PbH_4 , про існування останньої сполуки можна зробити висновок за допомогою непрямих ознак.

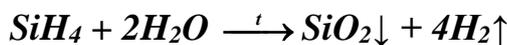
Найменшу хімічну активність має метан. Цей гідрид не здатен за звичайних умов реагувати з водою, розчинами кислот і лугів. Лише при температурі 695°C він запалюється на повітрі:



При температурі 1000°C метан підлягає розкладу в електричній дузі з утворенням ацетилену:



Силан має значно більшу хімічну активність. Цей гідрид реагує з гарячою водою в присутності каталітичних кількостей H_2SO_4 або $NaOH$:



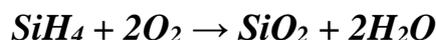
При температурі 400°C він починає розкладатися на кремній та водень:



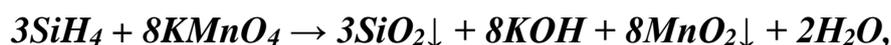
Концентрований розчин лугу перетворює цей гідрид у натрій ортосилікат:



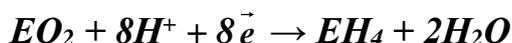
На повітрі силан запалюється при кімнатній температурі у присутності домішок вищих гомологів Si_nH_{2n+2} :



При взаємодії з типовими окисниками виявляє властивості достатньо сильного відновника:



при цьому відновні властивості силану перевищують також для метану і герману:

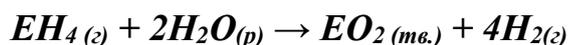


де EH_4 :	CH_4	SiH_4	GeH_4
E^0 , В:	0,345	-0,38	-0,225

відновні властивості



Розрахунок $\Delta G^0_{x.p.}$ для перетворення загальної схеми:



де EH_4 :	CH_4	SiH_4	GeH_4
$\Delta G^0_{x.p.}$ кДж:	131	-440	-30

імовірність проходження взаємодії



також вказує на найбільшу реакційну здатність силану.

Таблиця 4.5

Аналітичні реакції

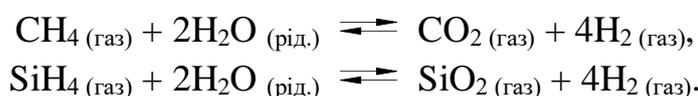
Іон	Реагент	Аналітичний ефект
CO_3^{2-}	Ba^{2+}, Ca^{2+}	Білі осад карбонатів, розчинні в кислотах
	Ag^+	Білий осад Ag_2CO_3 , розчинний в кислотах
	H^+	Виділення вуглекислого газу, при пропусканні якого

		крізь розчин баритової води або гашеного вапна – помутніння розчину
SiO_3^{2-}	Ba^{2+}	Білий осад $BaSiO_3$, який розкладається кислотами з утворенням драглистого осаду
	H^+	Драглистий осад силікатної кислоти $SiO_2 \cdot nH_2O$
	NH_4^+ , насичений розчин NH_4Cl	Драглистий осад силікатної кислоти при нагріванні на водній бані
Sn^{2+}	Bi^{3+}, OH^-	Чорний осад Bi^0
	Сулема $HgCl_2$	Білий осад Hg_2Cl_2 , який чорніє внаслідок відновлення до металічної ртуті
	OH^-	Білий осад $Sn(OH)_2$, розчинний у кислоті та надлишку лугу
	CrO_4^{2-}, H^+	Сине-фіолетове забарвлення розчину, внаслідок утворення іонів Cr^{3+}
	MnO_4^-, H^+	Знебарвлення розчину перманганату
	S^{2-}	Коричневий осад
Sn^{4+}	S^{2-}	Жовтий осад SnS_2 , який розчиняється у $(NH_4)_2S$
Pb^{2+}	I^-	Жовтий осад PbI_2 , який розчиняється у надлишку реактиву
	S^{2-}	Чорний осад PbS
	SO_4^{2-}	Білий осад $PbSO_4$
	CrO_4^{2-}	Жовтий осад $PbCrO_4$
Pb^{4+}	Cl^-	Виділяється Cl_2 , який визначають за допомогою паперу, змоченого розчином KI
	Mn^{2+}, H^+	Малинове забарвлення розчину за рахунок утворення іонів MnO_4^-

4.8 Завдання з теми «р-елементи IVA групи періодичної системи»

1. В яких мінералах і природних сполуках зосереджені основні запаси Карбону на Землі, чому дорівнює його земний кларк? Як здійснюється колообіг карбону в природі?
2. Як змінюється термодинамічна стабільність сполук IVA групи у низці $C-Pb$? Чим це обумовлено? Чи впливає стабільність сполук елементів(IV) на їх окисну і відновну здатність?

3. У яких алотропних модифікаціях існують германій, олово і свинець? Яке явище називається «олов'яною чумою», і які засоби використовуються для попередження цієї «хвороби»?
4. Які поліморфні модифікації відомі для олова? Порівняйте характер хімічних зв'язків у кристалах цих модифікацій, їх структуру й електричні властивості?
5. Які хімічні реакції лежат в основі промислових методів отримання олова та свинця?
6. Як змінюються температури кипіння у низці CH_4-PbH_4 ? Чим можна пояснити, що силан кипить при більш високій температурі ніж метан?
7. Поясніть чому на відміну від Карбону для Силіцію, Германію, Стануму й Плюмбуму нехарактерно утворення кратних зв'язків $E=E$ та $E\equiv E$?
8. Оцініть термодинамічну можливість преребігу за стандартних умов реакцій:



9. Під час взаємодії кальцій карбиду з водою утворюється кальцій гідроксид і ацетилен, а при пропущенні парів води крізь розпечений кальцій карбід утворюються $CaCO_3$, CO_2 и H_2 . Обчисліть масі твердих и об'єми газоподібних продуктів за участю в реакціях 1 кг кальцій карбиду.
10. Карботермія – поширений спосіб отримання металів. Яка маса вуглецю необхідна для отримання цим способом однієї тонни заліза з Fe_3O_4 , марганцю з MnO_2 і вісмуту з Bi_2O_3
11. Як можна розділити суміші: 1) CO і CO_2 ; 2) CO і H_2 ? Як можна очистити карбон(II) оксид від домішок CO_2 , O_2 і H_2O (які речовини можна взяти для очищення та в якій послідовності пропускати через ці речовини очищається газ)?
12. Що є причиною взаємодії карбон(II) оксиду з металами з утворенням карбонілів? За яких умов утворюються і розкладаються карбоніли, яке їх практичне значення? Опишіть електронний механізм утворення карбонілів феруму(0), кобальту(0) та нікелю(0).
13. Чому карбон(II) оксид небезпечний при його вдиханні? У чому полягає причина отруєння, і які заходи необхідно вжити при отруєнні цим газом для відновлення життєвих сил і працездатності людини?
14. За допомогою методу валентних зв'язків (ВЗ) опишіть електронну і геометричну будову молекул карбон(IV) оксиду, його фізичні і хімічні властивості. Обчисліть густину CO_2 за воднем, за повітрям і абсолютну. Поясніть, чому цей газ можна «переливати» з одного посуду в іншій?

15. Які хімічні реакції лежать в основі лабораторних й промислових методів отримання CO_2 ?
16. Яким чином можна очистити вуглекислий газ від домішок води, аміаку, сірчистого газу, карбон(II) оксиду?
17. До розчину, що містить катіони Mg^{2+} , Ca^{2+} і Ba^{2+} додається по краплях розчин натрій карбонату. Які речовини і в якій послідовності будуть випадати в осад?
18. Чому розчини натрій карбонату мають сильно лужне середовище, а розчини натрій гідрогенкарбонату – слабколужне? Обчисліть рН децимолекулярного розчину.
19. Як отримують амоній карбонат і чим він відрізняється за своїми властивостями від інших карбонатів? Чому неможливо отримання цієї сполуки у водному розчині, чому при розчиненні в воді вона перетворюється в гідрокарбонат?
20. Напишіть рівняння реакції одержання ціановодорода. Опишіть його властивості в індивідуальному стані і в розчині. Поясніть хімічний зв'язок в іоні CN^- методом молекулярних орбіталей. Молекулам яких речовин ізоелектронними цей іон?
21. Калій ціанід – сильна отрута, але при зберіганні на повітрі його токсична дія поступово слабшає. Поясніть, чому це відбувається і напишіть рівняння відповідних реакцій.
22. Як отримують і де використовують кальцій ціанамід і карбамід? В яких реакціях утворюється диціан і чому його називають псевдогалогеном?
23. Які сполуки називаються фреонами і чим це зумовлено їх широке застосування? Чому фреони вважаються найбільш небезпечними сполуками для існування озонового шару в атмосфері?
24. Який тип кристалічної решітки відповідає структурі кремнію? Опишіть фізичні і хімічні властивості кремнію в порівнянні з властивостями вуглецю (алмазу).
25. Як змінюються відновні властивості у низці іонів Ge^{2+} – Sn^{2+} – Pb^{2+} ; окисні властивості іонів у низці Ge^{4+} – Sn^{4+} – Pb^{4+} . Складіть електронні формули цих іонів у відповідних ступенях окиснення.
26. Чому кремній, що не взаємодіє з нітратною кислотою, взаємодіє з сумішшю HNO_3 і HF ? Напишіть рівняння реакції. Яка роль HF в цієї суміші?
27. Як називаються і чим відрізняються три кристалічні модифікації SiO_2 і яка з них широко поширена в природі? Що являють собою пісок, гірський криштал, топаз, аметист, агат, яшма?

28. Напишіть рівняння і вкажіть умови отримання натрій силікату взаємодією: а) кремнію з NaOH; б) SiO_2 з NaOH; в) SiO_2 з Na_2CO_3 ; г) SiO_2 з Na_2SO_4 . Які з цих реакцій використовуються для отримання натрій силікату?
29. Напишіть формули кислот Силіцію і поясніть, чому ці кислоти відрізняються від інших кислот. Яким чином з кислот Силіцію отримують силікагель, які його склад, структура та застосування?
30. Які речовини, матеріали та вироби називаються керамікою і порцеляною і для чого вони застосовуються? Напишіть рівняння реакції, яка протікає при виготовленні керамічних виробів з глини.
31. Яка схожість і відмінність спостерігається у будові і характеристиках атомів Силіцію і Плюмбуму і як це впливає на властивості Плюмбуму? Поясніть, чому сполуки плюмбуму(IV) – сильні окисники. Наведіть рівняння реакцій, у яких PbO_2 – окисник.
32. Прикладами реакцій з нітратною кислотою покажіть збільшення металевих властивостей у низці вуглець - кремній - германій - олово - свинець.
33. Чому свинець, що стоїть у низці напруг до водню, не взаємодіє з хлоридною, бромідною, іодидною і розведеною сульфатною кислотами? Як впливає збільшення концентрації цих кислот на процес розчинення? Напишіть рівняння реакції і структурну формулу сполуки плюмбуму, що утворюється.
34. За яких умов германій, олово і свинець взаємодіють з киснем і які оксиди при цьому утворюються? Які з них відносяться до кислотних, а які – до амфотерних? Чи є серед них основні оксиди? Яке практичне значення мають оксиди стануму?
35. Які з гідроксидів германію, стануму і плюмбуму в ступенях окислення «+2» і «+4» відносяться до кислот, а які – до амфотерних основ? Чи є серед них неамфотерні основи? Покажіть рівняннями реакцій амфотерні властивості $\text{Sn}(\text{OH})_2$ і $\text{Pb}(\text{OH})_2$.
36. Напишіть рівняння реакцій одержання і гідролізу хлоридів стануму і поясніть, чому один з них відносять до солей, а інший – до галогенангідридів. Чому при приготуванні водних розчинів хлоридів стануму до води обов'язково додається хлоридна кислота?
37. Опишіть отримання і властивості сульфідів стануму. Яка з цих сполук і чому називається «сусальне золото»? Як можна розділити суміш сульфідів SnS і SnS_2 ?
38. Напишіть рівняння реакцій сульфідів GeS , SnS і PbS з концентрованою нітратною кислотою і вкажіть їх схожість і відмінність.

Рівняннями хімічних реакцій відобразіть поведінку у водних розчинах сполук завдання 1-11

- | | |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{SnCl}_2, \text{SnCl}_4$ | 2. $\text{GeCl}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| 3. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{SiF}_4$ | 4. $\text{Na}_2\text{SnO}_2, \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| 5. $\text{SnCl}_4, \text{Al}_4\text{C}_3$ | 6. $\text{SiF}_4, \text{SnBr}_2$ |
| 7. $\text{CaC}_2, \text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ | 8. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Na}_2\text{SiO}_3$ |
| 9. $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{SnSO}_4$ | 10. $\text{Na}_2\text{SnO}_3, \text{SnSO}_4$ |
| 11. $\text{KHCO}_3, \text{Na}_2\text{SiO}_3$ | |

Рівняннями хімічних реакцій відобразіть можливість чи неможливість одночасного існування в розчинах сполук (іонів)

- | | |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1. $\text{Al}^{3+}, \text{CO}_3^{2-}$ | 2. $\text{CaCO}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ |
| 3. $\text{Sn}^{2+}, \text{OH}^-$ | 4. $\text{HCO}_3^-, \text{OH}^-$ |
| 5. $\text{Cr}^{3+}, \text{CO}_3^{2-}$ | 6. $\text{Sn}^{2+}, \text{MnO}_4^{2-}, \text{H}^+$ |
| 7. $\text{Pb}^{2+}, \text{Cl}^-$ | 8. $\text{SiO}_3^{2-}, \text{H}^+$ |
| 9. $\text{Sn}^{2+}, \text{Cl}^-$ | 10. SnO_2, HCl |
| 11. $\text{NH}_4^+, \text{CO}_3^{2-}$ | 12. PbO_2, HCl |
| 13. $\text{NH}_4^+, \text{SiO}_3^{2-}$ | 14. $\text{SnS}, \text{Na}_2\text{S}_2$ |
| 15. $\text{Fe}^{3+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}^+$ | |

Напишіть можливі рівняння електролітичної дисоціації, назвіть вихідні сполуки

- | | | |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1. H_2CO_3 | 2. K_2CO_3 | 3. SnCl_4 |
| 4. H_2SiO_3 | 5. $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ | 6. H_4SiO_4 |
| 7. KHCO_3 | 8. K_2SnO_3 | 9. $\text{Sn}(\text{OH})_2$ |
| 10. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | 11. H_2GeO_3 | 12. SnOHCl_3 |
| 13. PbOHNO_3 | 14. SiF_4 | 15. PbOHAc |

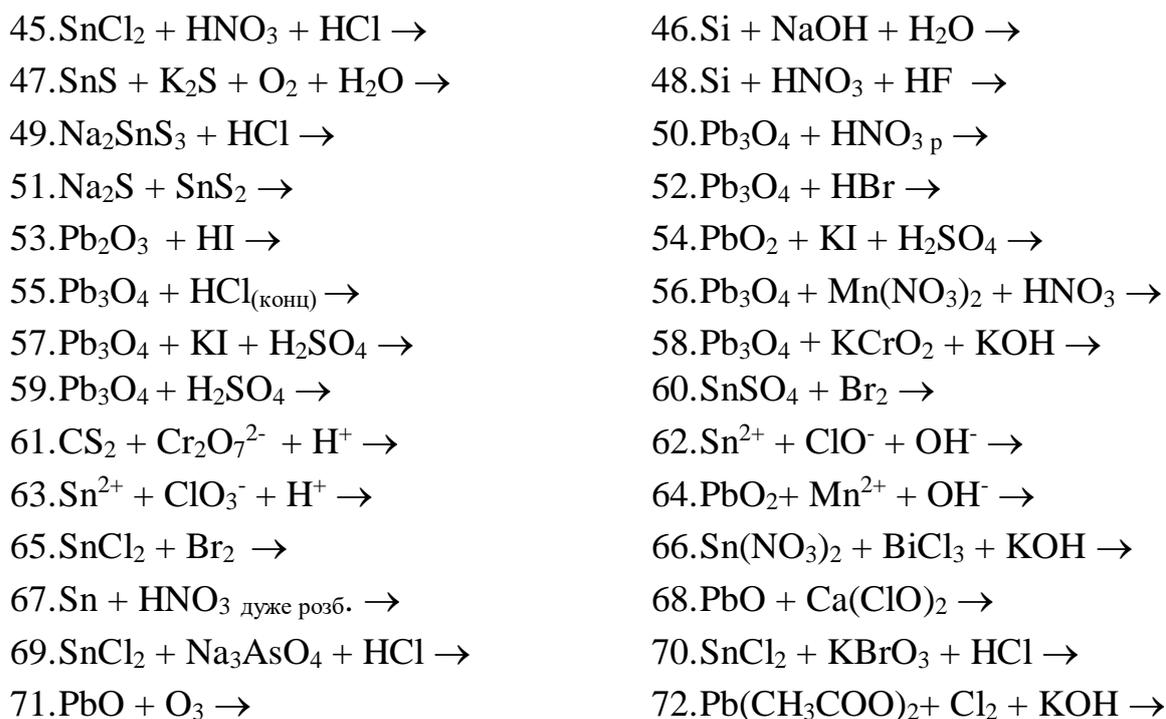
Здійсніть переходи 1-16:

- $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$
- $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{KCN} \rightarrow \text{KSCN}$
- $\text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{S} \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$
- $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Si} \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$

5. $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{S} \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{CaSiF}_6 \rightarrow \text{SiF}_4$
6. $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$
7. $\text{Sn} \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 \rightarrow \text{SnS}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3 \rightarrow \text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$
8. $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{SnCl}_4 \rightarrow [\text{SnCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{SnS}_2$
9. $\text{Sn}^{2+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}_3^{2-} \rightarrow \text{SnS}_2$
10. $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$
11. $\text{Pb}^{2+} \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2^{2-} \rightarrow \text{PbO}_2$
12. $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
13. $\text{Pb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{PbCl}_2$
14. $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6]$
15. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$
16. $\text{Ge} \rightarrow \text{H}_2\text{GeO}_3 \rightarrow \text{GeCl}_4 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{GeS}_2$

Напишіть рівняння хімічних реакцій:

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{CO} + \text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 2. $\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{SnS} \rightarrow$ |
| 3. $\text{CO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 4. $\text{CO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 5. $\text{HCN} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 6. $\text{KCN} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 7. $\text{Cu} + \text{HCl} + \text{KCN} \rightarrow$ | 8. $\text{Ag} + \text{HCl} + \text{KCN} \rightarrow$ |
| 9. $\text{Ge} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ | 10. $\text{Ge} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ |
| 11. $\text{Sn} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 12. $\text{Pb} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 13. $\text{Ge} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | 14. $\text{Sn} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 15. $\text{SiH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 16. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 17. $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 18. $\text{GeH}_4 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 19. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow$ | 20. $\text{GeS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 \rightarrow$ |
| 21. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{NaClO} \rightarrow$ | 22. $\text{PbS} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 23. $\text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | 24. $\text{GeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| 25. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | 26. $\text{SnS} + \text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| 27. $\text{Sn}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow$ | 28. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 29. $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 30. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 31. $\text{SnCl}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ | 32. $\text{Sn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow$ |
| 33. $\text{Mn}^{2+} + \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}^+ \rightarrow$ | 34. $\text{PbO}_2 + \text{Sn}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$ |
| 35. $\text{SnCl}_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | 36. $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |
| 37. $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | 38. $\text{SnCl}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ |
| 39. $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_2\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow$ | 40. $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 41. $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow$ | 42. $\text{CS}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow$ |
| 43. $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow$ | 44. $\text{Na}_2\text{GeS}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ |



4.9 Розрахункові задачі з теми «р-елементи ІVА групи періодичної системи»

- Об'єм вуглекислого газу, отриманий при спалюванні 200 г коксу, склав 358,4 л за нормальних умов, чому дорівнює масова частка Карбону в коксі ?
- Визначте ентальпію реакції горіння метану і обчисліть його теплотворну здатність в кДж/м³ і в кДж/кг. Який об'єм природного газу, що містить 95% CH₄, необхідно спалити для отримання одного мільйона кДж тепла?
- Зразок мармуру масою 10,5 г при взаємодії з хлоридною кислотою виділяє 2,24 л CO₂ (н.у.). Визначте масову частку кальцій карбонату в цьому зразку мармуру.
- При прожаренні 200 кг вапняку виділилося 38 м³ CO₂ (н.у.). Визначте масову частку домішок у вапняку.
- При пропущенні 100 л повітря (н.у.) через розчин кальцій гідроксиду утворилося 0,15 г осаду. Обчисліть за цими даними об'ємну частку вуглекислого газу в повітрі.
- Вуглекислий газ, що утворився при дії хлоридної кислоти на 28,5 г магnezиту, поглинений розчином NaOH. При цьому маса розчину збільшилася на 13,75 г. Визначте масову частку MgCO₃ в магnezит.
- Крізь розчин (маса 100 г), що містить 7,4% кальцій гідроксиду, пропустили 3 л CO₂ (н.у.). Які солі при цьому утворилися і чому

- дорівнюють їх маси? Яка з солей випала в осад, а яка залишилася в розчині?
- У вогнегаснику знаходиться 10 л 8%-го розчину NaHCO_3 ($\rho = 1,058$ г/мл). Яка маса NaHCO_3 у чистому вигляді витрачається на «заправку» вогнегасника і який об'єм CO_2 виділяється з нього при гасінні пожежі?
 - Напишіть рівняння розкладу натрій гідрокарбонату при 100°C . Де використовується ця реакція? Чому дорівнює об'єм газів, що виділяються при нагріванні 100 г NaHCO_3 ?
 - При згорянні газової суміші силану і карбон(II) оксиду утворюється деякий газ і 12 г твердого продукту. При пропущенні отриманого газу крізь розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється 20 г осаду. Визначте об'єм вихідної газової суміші і об'ємні частки SiH_4 і CO в ній.
 - Яка маса піску (98% SiO_2) і який об'єм 40%-ї HF ($\rho = 1,129$ г/мл) будуть теоретично необхідні для отримання 112 л (н.у.) газоподібного силіцій(IV) фториду?
 - Обчисліть маси піску (96% SiO_2) і соди (98% Na_2CO_3), необхідні для отримання 200 кг натрій силікату.
 - При сплаві 50 кг оксиду кремнію (IV) з гідроксидом калію утворилося 77 кг силікату калію. Обчисліть масу лугу, яка була взята для сплаву, і масу SiO_2 , яка не вступила в реакцію.
 - Чим відрізняється кришталі від інших стекол? Які маси поташу, оксиду свинцю (II) і SiO_2 будуть потрібні для отримання 100 кг кришталю, якщо його склад виражається формулою $\text{K}_2\text{O}_x\text{3PbO}_x\text{6SiO}_2$?
 - Який об'єм KOH з молярною концентрацією 0,5 моль/л необхідно додати до 0,3 л 4%-го розчину SnCl_2 ($\rho = 1,03$ г/мл) для того щоб останій повністю перетворити у $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$?

5 p-ЕЛЕМЕНТИ IIIА ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

5.1 Знаходження в природі

У вільному стані елементи IIIА – групи Бор **B**, Алюміній **Al**, Галій **Ga**, Індій **In**, Талій **Tl** у природі не зустрічаються. Найбільш поширеним з них є Алюміній, його кларк дорівнює 7,6% - третє місце з розповсюдженості після Оксигену і Силіцію і перше місце серед металів. Кларк Бору - $2 \cdot 10^{-3}$ %; у своїх мінералах Бор завжди пов'язаний з Оксигеном, як і інші елементи III А – групи.

Бор знаходиться у природі в вигляді боратів, дуже невелика частка котрих використовується для добування цього елемента. До них насамперед відносять буру (див. табл. 1.1.) і керніт. Основну кількість бору добувають з різних соляних озер і частково з морських вод.

Алюміній утворює у природі багато чисельні алюмосилікати, часто дуже складного складу, найбільш поширеними серед котрих є полеві шпати, наприклад ортоклаз. Завдяки вивітрюванню алюмосилікатів (дія води і карбон(IV) оксиду, перепаду температур) утворюється каолін, котрий потім роз'єднується на боксити і силіцій(IV) оксид. Боксити вміщують в себе різні форми гідратованого Алюміній оксиду. Біля 50% світових запасів бокситів зосереджено у Австралії, 26% - у Гані і Марокко (Африка). Найважливішою промисловою сировиною для виробництва Алюмінію крім бокситів є нефелін і алуніт.

Галій, Індій і Талій – розсіяні елементи. Для них є характерною крайня рідкість власних мінералів. Найбільш поширеним серед них є Галій (кларк $1,4 \cdot 10^{-3}$ %). Галій в якості домішки (до 0,1%) зустрічається в сфалериті. Разом з Германієм він концентрується в золі деяких вуглів і супроводжує Алюміній в його рудах – бокситі та нефеліні.

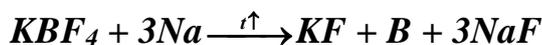
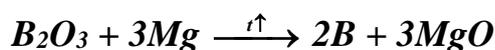
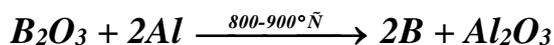
Таблиця 5.1

Елементи	Кларк елемента (масова доля, яка надається в відсотках)	Мінерали до складу яких входять елементи
B	$2 \cdot 10^{-3}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – бура, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – керніт, H_3BO_3 – сасолін, вода соляних озер та морська вода.
Al	7,6	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – ортоклаз, $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ – каолін, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – боксит, $(\text{Na}, \text{K}) [\text{AlSiO}_4]$ – нефелін, $\text{K}[\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ - алуніт, Al_2O_3 –

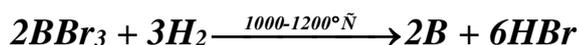
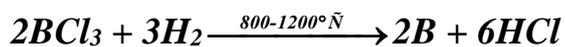
		корунд, Na ₃ [AlF ₆] - криоліт
Ga	1,4·10 ⁻³	CuGaS ₂ – галіт, зустрічається, як домішка (до 0,1%) в сфалериті ZnS, зола деяких вугілляв, зустрічається, як домішка в бокситі Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O і нефеліні (Na, K) [AlSiO ₄]
In	1,1·10 ⁻⁵	CuInS ₂ – рокезит, (CuZnFe) ₃ InS ₄ сакураніт, FeIn ₂ S ₄ - індіт
Tl	1,3·10 ⁻⁴	TlAlS ₂ – корандит, Tl ₂ O ₃ – авіценіт, який накопичується у фільтрах при очистці диму при випалюванні піриту FeS ₂ та інших сульфідних руд.

5.2 Способи добування

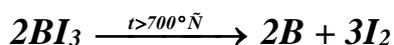
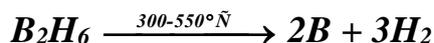
Бор надзвичайно важко отримати в чистому вигляді, оскільки висока температура плавлення (2250 °С для β-ромбічного бору) поєднується у нього з корозійними властивостями у рідкому стані. Бор добувають методами металотермії:



гідрогентермії :



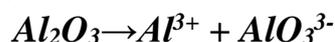
крекінгом його сполук з Гідрогеном або з Іодом:



або електролізом розплавів галогенідів:



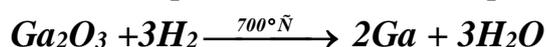
Отримання металевого алюмінію є надзвичайно енергоємним процесом – на добування 1 т цього металу витрачається 17000 кВт часів електроенергії постійного струму. Промисловий засіб отримання алюмінію полягає в електролізі натрій гексафтороалюмінату в суміші з алюміній оксидом. Присутність Na₃[AlF₆] дозволяє знизити температуру електролізу до 950-990°С і забезпечує електропровідність розплаву. Складні реакції які відбуваються на електродах умовно можна передати рівняннями:



катод (вугілля) (-): $4Al^{3+} + 12e \rightarrow 4Al$

анод (вугілля) (+): $4AlO_3^{3-} - 12e \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2 \uparrow$

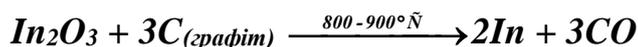
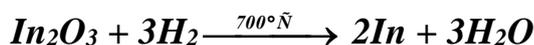
Металевий галій можна отримати методом гідрогентермії :



або електролізом відповідного хлориду:



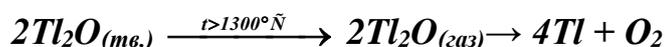
Методи добування індію дуже схожі на попередні. Це гідроген- або карботермія:



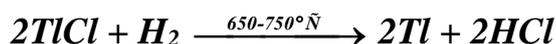
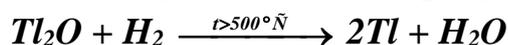
або електроліз розчину індій(III) сульфату:



Металевий талій добувають або термолізом талій(I) оксиду:



або гідрогентермією цього оксиду, або талій (хлориду):



або електролізом водного розчину талій(I) сульфату:



5.3. Прості речовини р-елементів III-ої групи

Бор. Проста речовина бор має декілька модифікацій, усі вони побудовані зі сполучених різним чином угруповань атомів бору, які мають вигляд ікосаедра B_{12} . Аморфний бор – порошок бурого кольору, має більш реакційну здатність, ніж кристалічний. Кристалічний бор – речовина чорного кольору. Відомо більш ніж 19 алотропічних модифікацій бору, які кристалізуються в ромбічній та тетрагональній сингоніях. Кристалічний бор побудований з ікосаедрів – двацятигранників, які складаються з 12 атомів бору. α -ромбічний бор складається з ікосаедрів, які утворюють викривлену кубічну упаковку. Кожен октаедр з'єднується з шістьма сусідніми, утворюючи шари, які об'єднані в нескінченну структуру. Найбільш стійка модифікація – β -ромбічний бор, який складається зі структурових одиниць ікосаедрів в ікосаедрах. Виходячи з будови ікосаедричного угруповання атомів бору можна вважати, що в цій сполуці атоми бору мають координаційне число 5.

Тип хімічного зв'язку в цій сполуці можна віднести до ковалентного неполярного.

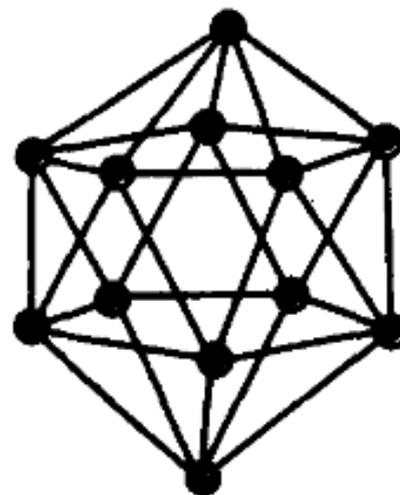


Рис. 5.1. Ікосаедричне угруповання атомів B_{12}

Алюміній має решітку гранецентрованого куба) з розміром елементарної комірки $a=405$ нм. Координаційне число атомів металу складає 6. Металевий галій має графітоподібну ромбічну решітку з параметрами комірки $a=452$ нм, $b=765$ нм, $c=451$ нм.

У кристалі в кожного атома три сусіда у шарі. Один з них розташований на відстані 244 нм, а два інших на значно більшій відстані один від одного – 271 нм. Відстань між шарами також велика і складає 274 нм. Тому можна вважати, що кристал галію складається з частинок Ga_2 , які пов'язані між собою ван-дервальсовими силами. Цим пояснюється, що галій має доволі низьку температуру плавлення. Він має унікальний температурний інтервал рідкого стану (від 29,78 до 2230 °C). Молекули Ga_2 зберігаються у рідкому стані, тоді як у парі металічний галій практично завжди одноатомний.

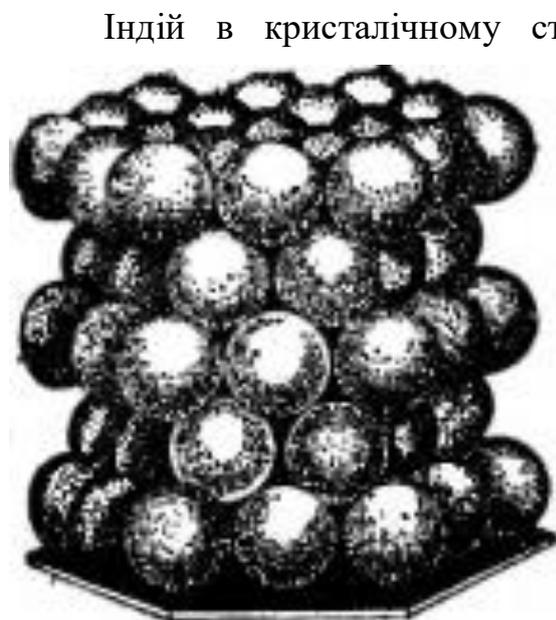


Рис. 5.2. Гексагональна найщільніша упаковка атомів

Індій в кристалічному стані має гранецентровану тетрагональну решітку з параметрами $a=324$ нм, $c=495$ нм. Координаційне число індію складає 12. Низькотемпературна α -модифікація талію має структуру металевих Be, Mg, Ca і Si тобто гексагональну структуру з параметрами $a=345$ нм і $c=551$ нм при 18 °C.

Той факт, що розміри елементарної комірки Tl не дуже відрізняються від таких для In і майже менше, ніж у Ga, можна пояснити тим, що для α -модифікації Tl встановлена гексагональна найщільніша упаковка (ГНУ) атомів (рис. 5.2.). Можна вважати, що в кристалічних структурах Al, Ga, In і Tl існує металевий тип хімічного зв'язку.

Фізичні і хімічні властивості простих речовин

Бор. Кристалічний бор на відміну від аморфного має властивості напівпровідника. Бор має α - і β -модифікації, які мають густину 2,46 і 2,35 г/см³ відповідно. За твердістю бор серед простих речовин займає друге (після алмазу) місце. Хімічно бор доволі інертний.

Алюміній. від лат. Aluminium, alumen - галун. Сріблясто-білий, блискучий, легкий, пластичний. Хімічно активний, на повітрі вкривається матовою захисною плівкою Al_2O_3 , яка дуже стійка та захищає метал від корозії. Алюміній займає перше місце серед металів за розповсюдженістю.

Алюміній не має алотропних модифікацій, елементарна комірка складається з чотирьох атомів, атомний діаметр $2,86 \cdot 10^{-10}$ м. Густина $2,7 \text{ г/см}^3$. Відбивальна здатність полірованої поверхні складає більш ніж 90 %.

Галій. Блискучий метал сріблястого кольору з блакитно-сірими штрихами. На повітрі не окислюється та не тьмяніє. Галій має електричну та теплову анізотропність. Переходячи з рідкого стану у твердий, галій збільшується в об'ємі на 3,2 %, як вода, переходячи у лід. Тому твердий галій має густину $5,9 \text{ г/см}^3$, а рідкий – $6,09 \text{ г/см}^3$.

Індій. Сріблясто-білий метал, який не тьмяніє на повітрі, легкоплавкий та дуже м'який; густина $7,31 \text{ г/см}^3$. Індій дуже м'який та пластичний. Його твердість за шкалою Мооса трохи більша за 1, тому індієвий стрижень залишає на папері сірий слід. Індій у 20 разів м'якший за золото і легко дряпається нігтем. У індію добре розчиняються метали – сусіди за періодичною системою – галій, талій, олово, свинець, бісмут, кадмій, ртуть. Елемент отримав назву за синю (індиго) смугу спектра.

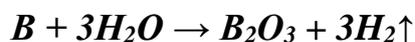
Талій. Сріблясто-білий метал із сіруватим відтінком, м'який та легкоплавкий; густина $11,849 \text{ г/см}^3$. Назву елемент отримав завдяки світло-зеленій смугі спектра, завдяки їй отримав назву thallus (лат. «квітуча гілка»). Радіус атому Алюмінію більший ніж радіус атома Галію через d-стиснення, яке спостерігається у d-елементів, що знаходяться перед Галієм у періодичній таблиці.

Всі елементи, крім Талію, мають у сполуках лише ступінь окиснення «+3», а Талій найчастіше «+1», через енергію екранування $6s^2$ електронів електронами $4f^{14}$ та $5d^{10}$.

Явище d- та f-стиснення впливає не тільки на розміри атомів цих елементів, а також і на енергетичні характеристики і величину електронегативності (ЕН). Так перша енергія іонізації зростає при переході від Al до Ga і відповідно від In до Tl (див. табл. 8.18). Так само відбувається з величинами ЕН; взагалі величини ЕН елементів цієї групи зростають від Al до Tl (від 1,5 до 1,8), являє собою протилежну тенденцію порівняно з r-елементами V-VII груп періодичної системи. Згадане вище d- та f-стиснення впливає якимсь чином також і на різке збільшення величини окисних потенціалів цих елементів $E^0 (E^{+3}/E)$ при переході від Al до Ga і від In до Tl.

Неможливість існування іону V^{3+} в кристалічному стані, або в розчині пояснюється тим, що переходи $V \rightarrow V^+ \rightarrow V^{2+} \rightarrow V^{3+}$ відповідають дуже великим затратам енергії та енергії іонізації для цього атому складають відповідно 8,3; 25,12 і 37,9 еВ, а електростатична взаємодія іону V^{3+} з будь якими аніонами не буде компенсувати зазначені вище затрати енергії.

Різке зниження температури плавлення при переході від бору до алюмінію (2250→660°C) пояснюється зміною атомної кристалічної решітки в простій сполуці B₁₂ на металеву решітку в алюмінії. Зазначені вище зміни енергетичних характеристик впливають на хімічні властивості цих простих речовин. Наприклад, бор не реагує з водою при звичайних умовах і тільки при температурі 700 – 800°C починає реагувати з парами води:



Оксидна плівка на поверхні алюмінію також не дає можливості проходження реакції цього металу з водою при кімнатній температурі. Але якщо оксидну плівку зруйнувати додаванням розчину меркурій(II) хлориду, то алюміній починає бурхливо реагувати з водою за звичайних умов:



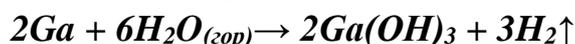
Деякі властивості р-елементів III-ої групи і відповідних простих речовин наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

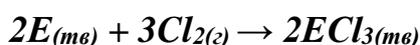
<i>Властивості</i>	<i>₅B</i>	<i>₁₃Al</i>	<i>₃₁Ga</i>	<i>₄₉In</i>	<i>₈₁Tl</i>
<i>Радіус атома, нм</i>	91	143	139	166	171
<i>Енергія іонізації, E→E⁺ + e, eВ</i>	8,3	5,99	6,0	5,79	6,11
<i>Електронегативність</i>	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
<i>Температура плавлення, °С</i>	2250 (β-модифікація)	660	30	157	304
<i>Стандартний окисний потенціал в розчині (E³⁺/E⁰), В</i>	*	-1,66	-0,53	-0,34	+0,73

* - величина потенціалу невідома в науковій літературі.

Галій також пасивується в холодній воді (утворюється стійка оксидна плівка), але в гарячій воді вже відбувається взаємодія:



Індій і талій при кімнатній температурі не реагують з водою, при переході від Al до Tl активність цих металів до води при звичайних умовах зменшується. Те, що зі всіх п'яти простих речовин найбільшу активність при стандартних умовах виявляє алюміній можна підтвердити розрахунком ΔG⁰₂₉₈ реакцій взаємодії цих простих речовин з молекулярним хлором:



де ECl₃ відповідно: BCl₃* AlCl₃ GaCl₃ InCl₃ TlCl₃
ΔG⁰_{298 х.р.}, кДж -774,4 -1257,2 -985,6 -920 -581,6

імовірність проходження реакції

* - розрахунок ΔG^0_{928} виконаний для рідкого BCl_3 .

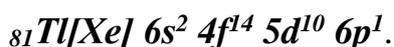
Хімічні властивості простих речовин надаються в таблиці 8.19 (прокреслення, котре позначається символом « \leftrightarrow » в цій таблиці позначає відсутність взаємодії між речовинами або відсутність відомостей про цю взаємодію в науковій літературі).

Перехід від Бору до Талію супроводжується посиленням основних властивостей. Бор єдиний неметал в IIIA-групі. Його гідроксид $\text{B}(\text{OH})_3$ – слабка кислота. Гідроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Ga}(\text{OH})_3$ виявляють амфотерні властивості, а $\text{In}(\text{OH})_3$ і TlOH є вже основами.

Різниця у властивостях бору і алюмінію дуже велика: неметал - типовий метал. Сполуки бору мають, як вказувалось вище, переважно ковалентні хімічні зв'язки, а сполуки алюмінію – іонні. Бор не утворює катіонів, його перша енергія іонізації перевищує таку для Алюмінію на 223кДж.

5.4 Сполуки р-елементів III-ої групи

Атоми р-елементів III-ої групи мають на зовнішніх енергетичних рівнях по три валентних електрони (ns^2np^1), тому основний ступень окиснення цих елементів в їх сполуках дорівнює «+3». При переході від Al до Tl зростає стійкість сполук зі ступеням окиснення +1. Наприклад Tl легко окиснюється на повітрі з утворенням талій(I) оксиду, відомі стійкі сполуки TlOH , TlCl , Tl_2SO_4 , тощо. Талій(I) можна окиснити в розчині до Tl(III) тільки під дією сильних окисників. Електронна конфігурація атомів талію має вигляд:



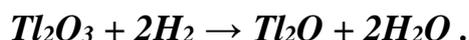
Вважають що при збудженні атомів талію внаслідок релятивістського ефекту (залежність маси електронів від їх швидкості, а відповідно і залежність від швидкості електронів розмірів атомних орбіталей) відбувається стиснення $6s^2$ -АО і її енергетична стабілізація. Таким чином, для всіх р-елементів III-ої групи, за винятком талію стабільним і характерним є ступінь окиснення «+3».

Серед сполук талію(I) розглянемо лише відповідний оксид і гідроксид.

Оксид і гідроксид талію(I) в природі не зустрічається. Способи добування оксиду є досі різноманітними. Талій(III) оксид в інтервалі температур 500-1000°C витрачає кисень і перетворюється в більш термостійкий талій(I) оксид:



Талій(III) оксид можна відновити воднем при 150-185 °C з утворенням того ж оксиду:



Вище 125°C талій(I) гідроксид втрачає воду і перетворюється в відповідний оксид:



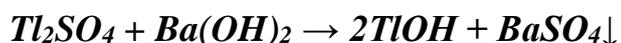
В більш жорстких умовах ($t = 300-360^\circ\text{C}$) талій(I) карбонат і талій(I) нітрат ($t = 250-300^\circ\text{C}$) також перетворюються в цей оксид:



Талій(I) гідроксид можна отримати при взаємодії відповідного оксиду з водою при звичайних умовах:



або за допомогою реакції обміну:



Талій в вигляді компактного металу не реагує з водою при звичайних умовах, але в присутності кисню при нагріванні до 50-70°C цей метал починає повільно розчинюватися у воді:

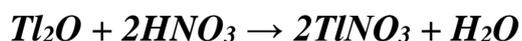
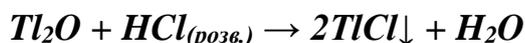


Будова оксиду і гідроксиду талію(I)

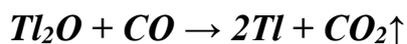
Структура Tl_2O уявляє собою політип структури анти – $CdCl_2$ з двенадцятишаруватої послідовністю шарів. В цьому оксиді зв'язки атомів Tl з трьома атомами Оксигену розташованими пірамідально на відстані 250 нм. Крім трьох атомів Оксигену навколо Талію розташовані ще 12 сусідніх атомів цього металу на відстані 351-386 нм. В самій структурі цього оксиду атоми Талію утворюють найщільнішу упаковку. Відомостей про структуру талій(+I) гідроксиду знайти не вдалось. Вважається, що в обох з'єднаннях присутні іонні хімічні зв'язки, що пояснюється низьким ступеням окиснення металу.

Талій(I) оксид уявляє собою чорні гігроскопічні кристали з температурою плавлення 303°C. В високому вакууму при температурі 300 °C починається його сублімація. Талій(I) гідроксид кристалізується у вигляді жовтих гілок, які легко темніють при освітленні. Гідроксид має температуру плавлення 125°C з розкладом.

Tl_2O – основний оксид. Реагує з водою з утворенням відповідного гідроксиду, здатен реагувати з розчинами розведеної нітратної та хлоридної кислоти:



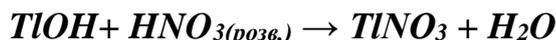
При температурі 250-325 °С відновлюється карбон(II) оксидом до металевого талію:



Талій(I) гідроксид – сильна основа, $K_B = 6,61$ (для порівняння $K_B(\text{LiOH}) = 2,29$). Добре розчиняються у воді: 34,4 г в 100 г H_2O при 18 °С. Розчин цього гідроксиду поглинає карбон(IV) оксид з повітря:



реагує з розчинами кислот і амфотерних гідроксидів:



Радіус безкольорового іону Tl^+ дорівнює 154 нм, що порівняно з радіусами іонів K^+ , Rb^+ , Ag^+ (144, 158, 127 нм відповідно). В деяких відношеннях іон Tl^+ нагадує іони лужних металів, а в інших – іон аргентуму(I). Так при температурі вище 125 °С починається розклад цього гідроксиду на оксид і воду:



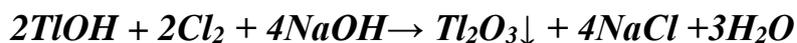
В цьому перетворенні $TlOH$ виявляє схожість з $AgOH$, який також є нестійким і розкладається в умовах його отримання. Для порівняння ΔG_{298} реакції розкладу рубідій гідроксиду вказує, що ця сполука є значніше стійкою, ніж $AgOH$ і $TlOH$:



Катіон талію(I) в водних розчинах є помітно стійкішою часткою, ніж Tl^{3+} :



однак під дією сильних окисників сполуки талію(I) за звичайних умов переходять у сполуки зі ступеням окиснення +3:

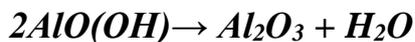


Алюміній і талій (зустрічаються в природі у вигляді оксидів: це боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ – і авіценіт Tl_2O_3 . Але ці мінерали мають багато домішок і їх наступне застосування в хімічних перетвореннях передбачає їх попередню очистку.

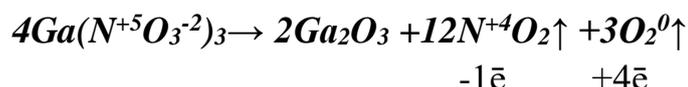
Бор(III) оксид можна отримати при дегідратації сасоліну – ортоборатної кислоти при температурі 235 °С:



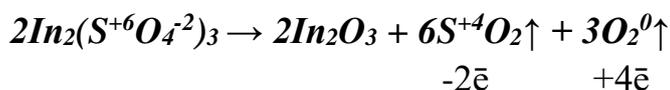
Діаспор – алюміній метагідроксид, в більш жорстких умовах (360-375°С) також підлягає дегідратації з утворенням відповідного оксиду:



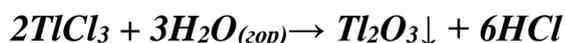
Галій(III) оксид отримати при термолізі галій(III) нітрату при 110-200°С:



а індій(III) оксид при розкладі відповідного сульфату при його нагріванні вище 600°C:



Талій(III) хлорид при під дією гарячої води підлягає повному гідролізу:



Загальним способом добування оксидів цих елементів можна вважати схему:



Розрахунки вказують, що для:

	<i>B(OH)₃</i>	<i>Al(OH)₃</i>	<i>Ga(OH)₃</i>	<i>In(OH)₃</i>	<i>Tl(OH)₃</i>
$\Delta G^0_{х.р.}$ кДж	58	46	-20	5	-117
	імовірність проходження реакцій				

тобто імовірність проходження реакцій зростає від *B(OH)₃* до *Ga(OH)₃* і від *In(OH)₃* до *Tl(OH)₃* і відповідно найбільш здатною до дегідратації є речовина *Tl(OH)₃* а найменш - *B(OH)₃* або *H₃BO₃*.

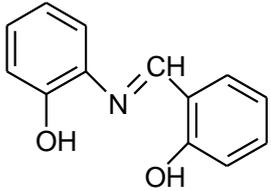
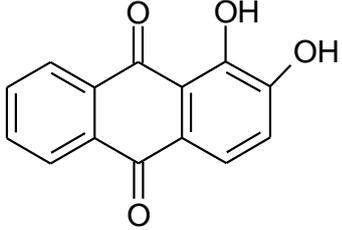
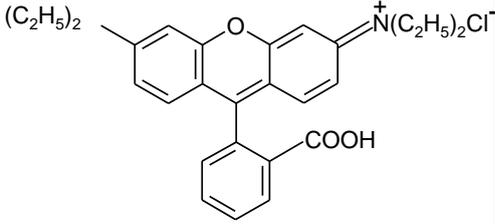
Найбільш практичне застосування мають бор(III) оксид і алюміній оксид. Обидва оксиди у промислових масштабах отримують при дегідратації відповідних гідроксидів: отримання *B₂O₃* (див. стор. 41), для отримання *Al₂O₃* необхідна температура вище 575 °C:



5.5 Аналітичні реакції на сполуки р-елементів III групи

Таблиця 5.3

Іон або молекула	Реагент	Аналітичний ефект
<i>BO₂⁻</i> , <i>[B(OH)₄]⁻</i> , <i>B₄O₇²⁻</i> , <i>H₃BO₃</i>	Суміш концентрованої сульфатної кислоти і метанолу або етанолу: <i>H₂SO_{4к}</i> + <i>CH₃OH(C₂H₅OH)</i>	Розчин сполуки бору випаровують у фарфоровому тиглі до сухого стану, потім додають <i>H₂SO_{4(к)}</i> і <i>CH₃OH(C₂H₅OH)</i> і підпалюють. Ефіри борної кислоти <i>B(OH)₃</i> , які утворюються забарвлюють полум'я у зелений колір.
<i>Al³⁺</i> <i>[Al(OH)₆]³⁻</i>	Водний розчин аміаку або натрій (калій) карбонату: <i>NH₃·H₂O</i> або <i>Na₂CO₃ (K₂CO₃)</i> Газоподібний карбон(IV) ок-	Утворюється білий драглистий осад <i>Al(OH)₃</i> , який розчинюється в лугах і кислотах

	сид: CO ₂	
Ga³⁺	Саліциліден-о-амінофенол: 	У мікропробірці до розчину сполуки галію додають хлоридну кислоту, потім буферну суміш CH ₃ COOH + CH ₃ COONa, потім розчин саліциліден-о-амінофенолу в етанолі; з'являється жовта флуоресценція в ультрафіолетовому світлі.
In³⁺	1,2-Диоксіантрахінон (алізарін): 	На фільтрувальний папір наносять насичений спиртовий розчин алізарину в суміші з піридином і ацетоном. Після висушування паперу наносять розчин сполуки індію (він повинен бути нейтральним або слабко-оцтовокислим). Вологу пляму утримують в парі аміаку, а потім папір занурюють в насичений водний розчин борної кислоти. При цьому фіолетове забарвлення плями зникає, а з'являється червоне забарвлення.
Tl⁺	Калій йодид: KI	Жовтий осад TlI, який не розчинюється в розчині натрій тіосульфату.
Tl³⁺	Суміш родаміну В і концентрованої хлоридної кислоти:  родамін В	Фіолетовий осад комплексу Tl(III) з родаміном В.

5.6 Питання та завдання до теми «Хімія р-елементів III групи ПС»

1. Проаналізуйте характер зміни атомних радіусів, енергій іонізації, спорідненості до електрону й електронегативності атомів від В до Al. Чим обумовлена не лінійна зміна атомних характеристик на відміну від інших груп р-елементів.

2. Як можна пояснити різку відміну фізичних і хімічних властивостей простих речовин бору й алюмінію? Порівняйте їх відношення до води, кислот, лугів. Складіть рівняння відповідних реакцій.

3. Як й чому змінюються відновні властивості металів у низці Al–Tl. Порівняйте характер їх взаємодії з водою, кислотами, лугами. Чим можна пояснити здатність талію реагувати з водою за кімнатної температури.

4. Відомо існування молекули BF_3 . Доведіть, що електрона будову атома Бору в його збудженому стані не дозволяє передбачити існування цієї сполуки. Запропонуйте стан гібридизації атома Бору, що пояснює утворення молекули BF_3 . Яка її геометрична форма?

5. Порівняйте будову й хімічні властивості сполук BF_3 , BCl_3 , B_2H_6 . Напишіть рівняння реакцій.

6. Яким чином отримують алюміній у промисловості, з якої природної речовини? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

7. Які метали можна отримувати методом алюмотермії? Напишіть рівняння реакцій. Чому за цим методом не отримують молібден та вольфрам?

8. Запропонуйте методику лабораторного отримання Al_2O_3 з $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ з Al_2O_3 ; KAlO_2 з галунів; основної солі з AlCl_3 .

9. Довести, що в рядах $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ і $\text{Ga}(\text{OH})_3 - \text{In}(\text{OH})_3 - \text{Tl}(\text{OH})_3$ термічна стабільність і основні властивості збільшуються.

10. Як й чому змінюється ступінь гідролізу у низці солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ в розчинах з однаковою концентрацією? Яка з солей, TlNO_3 або $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$, гідролізує сильніше й чому?

11. Чи можна отримати алюміній сульфід змішуванням водних розчинів алюміній сульфату и натрій сульфідру? Чому? Які солі алюмінію не можливо отримати у водних розчинах? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

12. Опишіть будову і властивості бору - простого речовини, його ставлення до металам і неметалів, лугів, кислот, воді. Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.

13. Який склад й будова найпростішого гідриду Бору? Поясніть особливості хімічних зв'язків у ньому. Поясніть неможливість існування молекули BH_3 .

14. Що таке «бура»? Який її хімічний склад? Напишіть рівняння реакції гідролізу натрій тетраборату та його взаємодії з сульфатною кислотою.

15. Які речовини утворюються при гідролізі фториду й хлориду бору? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

16. Які процеси відбуваються при поступовому додаванні надлишку розчину натрій гідроксиду до розчину алюміній нітрату? Напишіть рівняння відповідних реакцій, назвіть продукти реакцій.

17. Чому бор оксид не взаємодіє з хлоридною кислотою, але взаємодіє з фтороводородною кислотою? Напишіть рівняння реакції B_2O_3 з HF і назва утворюється речовини

18. Бор взаємодіє з киснем повітря, водяною парою і сіркою при нагріванні вище 700°C . Понад 1200°C бор взаємодіє з азотом, фосфором і вуглецем. Напишіть рівняння реакцій і назви речовин, що утворяться.

19. Бор взаємодіє при нагріванні з концентрованими HNO_3 і H_2SO_4 , царською горілкою і сумішшю концентрованих HNO_3 і HF . Напишіть рівняння реакцій і назви продуктів, що утворяться.

20. Бор взаємодіє з лугами при сплавленні в присутності кисню повітря й окисників. Він взаємодіє також з розплавленим натрій пероксидом і розпавленою сумішшю $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

21. При нейтралізації ортоборатної кислоти лугами утворюються тетраборати або метаборати (в залежності від співвідношення реагентів). Напишіть рівняння реакцій і поясніть, чому неможливе утворення ортоборатів?

22. При нагріванні бору в парах сірки утворюється бор сульфід, який взаємодіє з водою, з калій сульфідом й HNO_3 . Напишіть рівняння відповідних реакцій.

23. Який склад, будова, властивості і практичне значення мають бор карбід і сполуки бору з металами – бориди?

24. Опишіть поширеність алюмінію в природі і приведіть формули найбільш відомих алюмінійвмісних мінералів (корунд, боксит, нефелін, каолін, альбіт, ортоклаз, анортит). Яке відношення до алюмінію мають дорогоцінні камені рубін і сапфір?

25. Наведіть способи отримання безводних хлоридів $AlCl_3$ й $GaCl_3$. Напишіть рівняння запропонованих реакцій, вказавши умови їх проходження.

26. Наведіть приклади рівнянь реакцій, що демонструють високу окисну активність сполук Талію(III).

27. Поясніть, що відбуватиметься при взаємодії розчинів хлоридів алюмінію, галію, індію, талію з розчином натрій сульфідру? Напишіть рівняння усіх запропонованих реакцій.

28. Як взаємодіє алюміній з розведеною H_2SO_4 і концентрованою H_2SO_4 при нагріванні? Напишіть рівняння реакцій, вказавши окисник у кожної з них. Чому алюміній не взаємодіє з концентрованою сульфатною кислотою при звичайній температурі?

29. Напишіть рівняння реакції алюмінію з розведеною нітратною кислотою, в якій одним з продуктів є нітрат амонію.

30. Як й чому змінюються основно-кислотні властивості гідроксидів у низці $Al(OH)_3$ - $Ga(OH)_3$ - $In(OH)_3$ - $Tl(OH)_3$ - $TlOH$? Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.

31. Чому кислотні властивості у $Ga(OH)_3$ виражені сильніше, ніж у $Al(OH)_3$ і чому галій гідроксид називають ідеальним амфолітом? Покажіть амфотерні властивості цього з'єднання рівняннями реакцій.

32. Як змінюється здатність гідролізувати солей в ряду $Al_2(SO_4)_3$ - $In_2(SO_4)_3$ - $Tl_2(SO_4)_3$ - Tl_2SO_4 ? Напишіть рівняння гідролізу сульфату індію по першій ступені у молекулярному і в іонному вигляді.

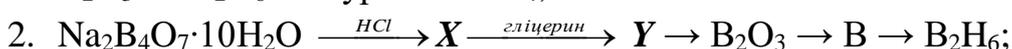
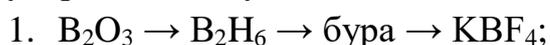
33. Чому алюміній, що не взаємодіє з водою, взаємодіє з водними розчинами хлориду амонію і карбонату натрію? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

34. Чи можна розчинити алюміній або галій у надлишку розчину натрій гідроксиду? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

35. Поясніть чому практично нерозчинний у воді алюміній може розчинятися у водних розчинах NH_4Cl та Na_2CO_3 ?

36. Чи буде взаємодіяти металевий талій з оцтовою кислотою, хлоридною кислотою, царською водкою? Напишіть рівняння реакцій. Чи розчинні продукти реакцій, що містять Талій? Яку ступінь окиснення виявляє у цих сполуках Талій?

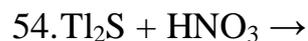
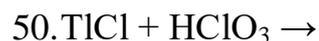
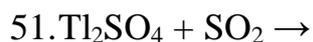
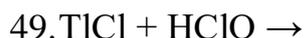
Здійсніть переходи, запишіть реакції у молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:



3. AlCl_3 (розчин) \rightarrow $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3$ (безводний) $\rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$;
4. $\text{Al} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlO}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AlCl}_3$;
5. $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$;
6. $\text{Al} \rightarrow \text{AlN} \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{KAlO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;
7. $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}$;
8. $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlH}_3 \rightarrow \text{Li}[\text{AlH}_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}$;
9. $\text{Al} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
10. натрій алюмінат $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$;
11. $\text{In} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{InCl}_3 \rightarrow \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{In}_2\text{S}_3$;
12. $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{X} \xrightarrow{h\nu} \text{Y} \rightarrow \text{TlCl}_3 \xrightarrow{t^\uparrow} \text{Z}$

Закінчити рівняння реакції 1-54. Для реакції іонного обміну складіть молекулярні та іонні рівняння, для окисно-відновних реакцій наведіть електронний баланс, вкажіть окисник та відновник:

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{B} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ | 2. $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NaNH} \rightarrow$ |
| 3. $\text{B} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | 4. $\text{B}_4\text{H}_{10} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$ |
| 5. $\text{B} + \text{SiO}_2 \rightarrow$ | 6. $\text{Na}[\text{BH}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4$ (розв) \rightarrow |
| 7. $\text{B} + \text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 8. $\text{Na}[\text{BH}_4] + \text{I}_2 \rightarrow$ |
| 9. $\text{B} + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow$ | 10. $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 11. $\text{B} + \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 12. $\text{K}[\text{BF}_4] + \text{Na} \rightarrow$ |
| 13. $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 14. $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$ (розчин) \rightarrow |
| 15. $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 16. $\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 17. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 18. $\text{Ca}(\text{BS}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 19. $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow$ | 20. $\text{Al} + \text{NH}_3 \rightarrow$ |
| 21. $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 22. $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 23. $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 24. $\text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 25. $\text{B}_2\text{Cl}_4 + \text{HClO} \rightarrow$ | 26. $\text{Al} + \text{NaOH}$ (розплав) \rightarrow |
| 27. $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | 28. $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 29. $\text{Al} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$ | 30. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| 31. $\text{Ga}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | 32. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 33. $\text{Ga} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow$ | 34. $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{CO}_2 \rightarrow$ |
| 35. $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} \rightarrow$ | 36. $\text{AlN} + \text{HCl}$ (надлишок) \rightarrow |
| 37. $\text{In}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ | 38. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 39. $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$ | 40. $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{KOH}$ (надлишок) $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 41. $\text{InCl}_3 + \text{Li}[\text{AlH}_4] \rightarrow$ | 42. $\text{Li}[\text{AlH}_4] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 43. $\text{Tl} + \text{HCl} \rightarrow$ | 44. $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ |
| 45. $\text{TlNO}_3 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 46. $\text{TlOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ |



5.7 Розрахункові задачі з теми «Хімія р-елементів III групи ПС»

1. Яка маса борної кислоти, і який об'єм водню, приведений до н.у., утворюються при взаємодії 10 л диборана з водою?
2. Який газ і в якому об'ємі (за н.у.) утворюється при взаємодії 20 л диборана з надлишком розчину NaOH? Яка речовина утворюється при цьому в розчині і чому дорівнює його маса?
3. Чому бор оксид бор не взаємодіє з хлоридною кислотою, але взаємодіє з водою? Напишіть рівняння реакції B_2O_3 з H_2O і обчисліть її енергію Гіббса за 27°C.
4. Борна кислота – тверда кристалічна речовина. Її коефіцієнт розчинності в воді дорівнює 4,9 (20°C) і 39,7 (100°C). Обчисліть масову частку її насичених розчинів при 20°C й при 100°C. Обчисліть молярну концентрацію насиченого розчину при 20°C, приймаючи що його густина рівна густині води.
5. Борвмісними солями є метаборати, наприклад NaBO_2 і тетраборат, наприклад $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Які кислоти можна отримати з цих солей? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Обчисліть масу ортоборатної кислоти, що утворюється з 1 кг бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при її взаємодії з розчином сульфатної кислоти.
6. Обчисліть масу ортоборатної кислоти і об'єм розчину натрій карбонату ($\omega = 10\%$, $\rho = 1102 \text{ кг/м}^3$), необхідних для отримання 1,54 кг бури.
7. Обчисліть маси бор оксиду і соди, необхідних для отримання методом сплаву 10 кг безводного натрій тетраборату.
8. У 814 мл води розчинили 191 г бури. Чому дорівнює масова частка натрій тетрабората в отриманому розчині?
9. Для отримання бор фторида суміш бор оксиду з кальцій фторидом обробляють сульфатною кислотою при нагріванні. Які маси B_2O_3 , CaF_2 і 96%-ої H_2SO_4 необхідні для отримання 44,8 л BF_3 (н.у.)?
10. Для отримання BCl_3 суміш бор оксиду з вуглецем нагрівають в атмосфері хлору. Чому дорівнюватимуть об'єми (після приведення до н.у.) отриманих газоподібних речовин (вихід 100%), якщо для реакції взято 60 г B_2O_3 , 36 г вуглецю і 67,2 л (н.у.) хлору?

- 11.3 якою метою в скло вводиться бор? Виразіть склад борвмісного скла «пирекс» у мольному співвідношенні оксидів, якщо їх масові частки наступні: силіцій(IV) оксид – 80,67%; бор оксид – 12,55%; натрій оксид 4,45%; алюміній оксид – 1,83%; кальцій оксид – 0,50%.
12. Тетрагідрат натрій пероксоборату $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отримують окисленням суміші розчинів бури і NaOH гідроген пероксидом. Обчисліть масу бури, об'єм г 30% -го розчину NaOH ($\rho = 1,33$ г/мл) і об'єм 3%-го розчину H_2O_2 ($\rho \approx 1$ г/), які необхідні для отримання 1 кг цієї речовини. Напишіть структурну формулу безводного натрій пероксоборату.
13. Визначте масові частки алюміній оксиду і алюмінію в нефеліні, якщо він не містить домішок і якщо він містить 12% домішок.
14. Напишіть рівняння реакцій алюмінію з розчином натрій гідроксиду з утворенням тетрагідроксокомплексного і гексагідроксокомплексного сполук і рівняння реакції алюмінію з розплавом NaOH з утворенням натрій ортоалюмінату. Яка маса лугу (в чистому вигляді) витрачається на взаємодію з 0,54 кг алюмінію в кожному випадку?
15. Скільки мілілітрів розчину лугу з молярної концентрацією еквівалента 0,5 моль/дм³ потрібно, щоб осадити у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$ увесь Алюміній, що міститься в 15 мл 1,2 моль-екв./л розчину AlCl_3 ?
16. Суміш порошку алюмінію і міді масою 15 г обробили розчином HCl ($\omega = 30,55\%$, $\rho = 1155$ г/см³). Виділилося 5,25 л водню (н.у.). Визначте масові частки (%) металів в суміші.
17. На сплав масою 20 г, що складається з алюмінію і міді, подіяли надлишком концентрованої нітратної кислоти. Виділилося 2,24 л газу (н.у.). Обчисліть масові частки (%) компонентів сплаву.
18. Напишіть рівняння реакцій алюмінію з розчином NaOH з утворенням тетрагідроксоалюміната і гексагідроксоалюміната натрію. Однакові або різні обсяги водню, що виділяється в цих реакціях при взаємодії одного і того ж кількості алюмінію?
19. При обробці 22,5 г сплаву алюмінію з магнієм розчином NaOH виділилося 16,8 л водню за н.у. Обчисліть масові частки алюмінію і магнію у цьому сплаві.
20. Алюміній горить в вуглекислому газі, в нітроген(I) оксиді й у хлорі. Обчисліть ентальпію цих реакцій. В якому випадку виділяється найбільша кількість теплоти при одній і тій же масі згорілого алюмінію?
21. Напишіть рівняння реакцій, що ілюструють амфотерні властивості алюміній оксиду. Визначить маси Al_2O_3 , які взаємодіють з 1 л 40%-го розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,3$ г/мл) й 1 л 40%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,43$ г/мл).

22. Обчисліть концентрацію OH^- іонів у водної суспензії алюміній гідроксиду ($D_p = 1,6 \cdot 10^{-32}$). Чи змінює ця концентрація нейтральне середовище води на лужну?
23. Відносна молекулярна маса речовини дорівнює 213. Масові частки Алюмінію, Нітрогену і Оксигену в ньому становлять 12,67%, 19,72% і 67,61%. Визначте формулу речовини.
24. В одному літрі води розчинено 400 г кристалогідрату алюміній сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Чому дорівнює масова частка сульфату алюмінію в отриманому розчині?
25. В реакції 5,4 г алюмінію зі фтором виділяється 302,0 кДж тепла, а в реакції 16,2 г алюмінію з хлором - 422,5 кДж. Обчисліть ентальпію утворення AlF_3 і AlCl_3 . Чому абсолютна величина ентальпії утворення AlF_3 більше?
26. Розрахувати, використовуючи відповідні термодинамічні характеристики, ентальпія реакції взаємодії алюмінію з карбон(IV) оксидом за стандартних умов. Зробити висновок про можливість згоряння алюмінію у чадному газі.
27. Як змінюються основно-кислотні властивості оксидів у низці $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}$? Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.
28. Визначить найпростішу формулу мінералу, що містить 32,9% Натрію, 12,9% Алюмінію й 54,2% Фтору.
29. Знайдіть формулу сполуки ($M = 102$ г/моль), що має склад у масових частках: Алюміній - 52,9%, Оксиген - 47,1%.
30. До складу алюмокалієвих галунів входить кристалізаційна вода з масовою часткою 45,5%. Розрахуйте скільки молей води припадає на 1 моль $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.
31. У невідомій речовині масова частка Бору - 40,3%, Гідрогену - 7,5%, Нітрогену - 52,2%. Пари цієї речовини масою 6,78 г за 60°C й 101,3 кПа займають об'єм 2,3 л. Визначте молекулярну формулу сполуки.
32. У деякому борані B_xH_y масова частка Бору складає 81,1%. Густина пари цього борану за повітрям 1,84. Знайдіть хімічну формулу цієї речовини.
33. Зразок газоподібного борану B_xH_y масою 0,553 г створює в сосуді об'ємом 0,407 л тиск 66,7 кПа за 100°C . Визначте хімічну формулу цього борану.
34. Є суміш магнію, алюмінію, заліза, маса якої 8,9 г. Після обробки суміші надлишком розчину нітратної кислоти на холоді маса залишку склала 4,1 г. Залишок обробили концентрованим розчином лугу, в якому не розчинилася частина суміші масою 1,4 г. Визначте масові частки металів у суміші.

35. Визначте формулу інтерметалічної сполуки срібла з алюмінієм, якщо масова частка срібла у ньому складає 87%.
36. Сплав міді з алюмінієм являє собою хімічну сполуку, що містить 12,3% алюмінію. Визначте формулу цієї сполуки.
37. Розрахуйте еквівалентну масу Алюмінію, якщо при спалюванні 10,1 г утворився оксид масою 18,9 г.
38. Визначити еквівалент й розрахувати молярну масу еквівалента алюміній сульфату у реакції: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{PbSO}_4$.
39. Невідомий тривалентний метал масою 10,0 г спалили у кисні й отримали оксид цього металу масою 18,89 г. Визначте метал.
40. Барій отримують алюмотермічним відновленням ВаО. Яка маса барію буде отримана при взаємодії оксидного концентрату масою 600 г ($\omega(\text{BaO}) = 91,8\%$) з технічним алюмінієм масою 100 г ($\omega(\text{Al}) = 98,55\%$)?
41. Визначить масу технічного алюмінія ($\omega(\text{Al}) = 98,4\%$), що необхідний для алюмотермічного отримання ванадію масою 15,3 кг з ванадій(V) оксиду.
42. Розрахуйте об'єм H_2 (н.у.), що утворюється за взаємодії 2,7 металічного алюмінія з розчином, який містить 20 г калій гідроксиду.
43. Яка маса алюмінію необхідна для отримання водню, що потребується для відновлення CuO , який отриманий при термічному розкладі 6,67 г малахіту.
44. Алюміній карбід масою 18 г, що містить 20% домішок, використовується для отримання CH_4 . Визначте який об'єм газу при цьому утвориться.
45. Визначить відсотковий склад сплаву, якщо сплав міді з алюмінієм масою 1,0 г обробили надлишком розчину натрій гідроксиду. Залишок промили й розчинили у нітратній кислоті. Розчин випарували і прокалили, маса залишку після цього склала 0,4 г.
46. До суміші алюмінію й міді масою 3,0 г додали надлишок концентрованої нітратної кислоти. Для повного поглинання газу, що утворився, необхідно 10 г 24%-го розчину NaOH . Розрахуйте маси алюмінію та міді у вихідній суміші.
47. До суміші залізної й алюмінієвої тирси масою 2,22 г було витрачено 50 г розчину хлоридної кислоти, при цьому утворився водень об'ємом 1,344 л (н.у.). Визначте відсотковий склад суміші й концентрацію HCl , що була витрачена.
48. Суміш порошоків Al_2O_3 та Na_2CO_3 масою 35 г спалили у відкритому тиглі в атмосфері повітря. Після цього маса суміші склала 37,9 г. Визначте відсотковий склад отриманої суміші.

49. Добуток розчинності індій(III) сульфідру $5,75 \cdot 10^{-74}$. Який об'єм води був б потрібно для розчинення одного грама цієї сполуки, якби виникла така необхідність?
50. Який мінімальний об'єм 22%-го калій гідроксиду ($\rho = 1,2$ г/мл) необхідний для розчинення 200 г суміші, що складається з алюмінію ($\omega = 21,6\%$), алюміній оксиду ($\omega = 10,4\%$) й алюміній гідроксиду ($\omega = 68\%$)?
51. У воді розчинили алюмокалієві галуни $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ масою 23,7 г та додали 24,6 мл 20%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,22$ г/мл). Які сполуки Алюмінію утворюються при цьому? Визначте їх масу.
52. До водного розчину сульфатів алюмінію і натрію масою 9,68 г додали надлишок барій нітрату, при цьому утворилося 18,64 г осаду. Розрахуйте маси сульфатів алюмінію й натрію у вихідній суміші.
53. При обробці розчином натрій гідроксиду 3,9 г суміші алюмінію й алюміній оксиду виділився газ об'ємом 840 мл (н.у.). Визначте склад суміші у відсотках.
54. До розчину, що містить 32 г алюміній хлориду, прилили розчин, що містить 33 г калій сульфідру. Який осад утвориться? Визначте масу цього осаду.
55. Добуток розчинності талій(I) сульфату дорівнює $4 \cdot 10^{-3}$. Чому дорівнює молярна концентрація насиченого розчину цієї солі?
56. Добуток розчинності талій(I) хлориду дорівнює $1,7 \cdot 10^{-4}$. Чи утворюється осад цієї сполуки у 0,1 молярному розчині талій(I) нітрату при додаванні до нього рівного об'єму 1% -го розчину калій хлориду?
57. Визначити процентний склад суміші, що складається з порошоків алюмінію, магнію і піску, якщо відомо, що при обробці 2,5 г суміші розчином їдкового натру виділяється 1,12 л H_2 (н.у.), а при обробці такої ж кількості суміші хлоридною кислотою – 2,24 л водню.
58. Який з оксидів легше відновити вугіллям – B_2O_3 або SiO_2 , якщо $G^0_{298}(B_2O_3) = -1184,0$ кДж/моль; $G^0_{298}(SiO_2) = -803,75$ кДж/моль; $G^0_{298}(CO) = -137,27$ кДж/моль?
59. Алюміній склепаний з міддю. Який з металів буде піддаватися корозії в кислому середовищі? Скласти схему гальванічного елемента, утворюється при цьому. Розрахувати ЕРС і ΔG^0_{298} цього елемента за стандартних умов.

ДОВІДКОВИЙ МАТЕРІАЛ

