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 «ХІМІІ 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 «ХІМІІ 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 завданнь 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 навелені 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 різограф №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-елементівVII 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: ***Г.***

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 зменшується 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, еВ	17,42	12,97	11,81	10,47
Спорідненість до електрону, еВ	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 $\boldsymbol{2s^2 2p^5}$ слабко 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, імовірні 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 Брому, Іоду, Астату.

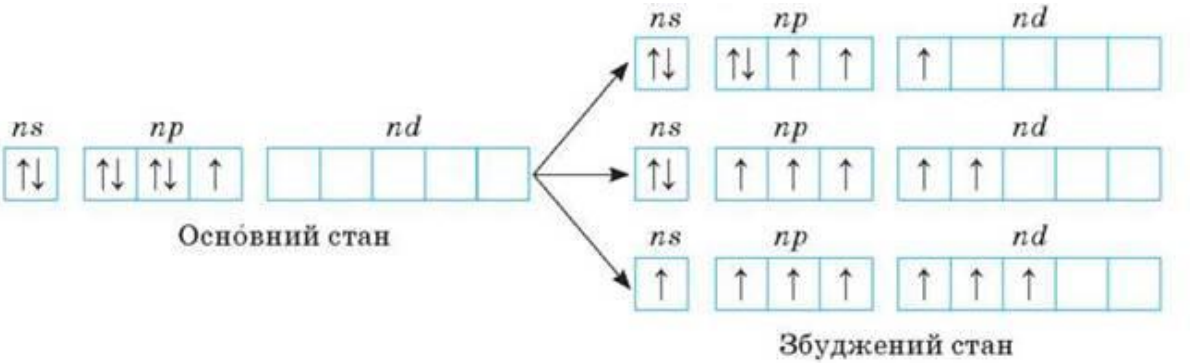


Рис. 1.1 Електронна конфігурація валентних електронів атомів галогенів у основному і збудженому станах

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	$6\cdot10^{-2}$	флуорид (CaF_2 (флюорит або плавиковий шпат), $3Ca_3(PO_4)\cdot2CaF_2$ (фторапатит), $Na_3[AlF_6]$ – кріоліт)
Cl	$2\cdot10^{-2}$	утворює близько 70 власних мінералів, головним чином це хлориди легких металів (кам'яна сіль, галіт NaCl; сильвініт KCl, бішофіт $MgCl_2\cdot6H_2O$, карналіт $KCl\cdot MgCl_2\cdot6H_2O$ 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 однин стабільний ізотоп ^{19}F. Штучно отримані п'ять радіоактивних ізотопів: ^{16}F з періодом напіврозпаду $T_{1/2} < 1$ с, ^{17}F ($T_{1/2} = 70$ сек), ^{18}F ($T_{1/2} = 111$ хв), ^{20}F ($T_{1/2} = 11,4$ с), ^{21}F ($T_{1/2} = 5$ 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 брому представлені 2 стабільними ізотопами ^{79}Br (50,34%) і ^{81}Br (49,46%). Зі штучно отриманих радіоактивних ізотопів Брому найцікавішим є ^{80}Br, на прикладі якого И. В. Курчатовим відкрите явище ізомерії атомних ядер.

Вміст Брому 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), попі 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 Ag(Cl, Br) і йодемболітом Ag (Cl, Br, 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 утворяться в біосфері, проте вони дуже рідкісні.

1.3 Прості речовини p-елементівVII 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 гратка 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 $\boldsymbol{Cl_2–Br_2–I_2}$ поступово зменшується міцність зв'язку між атомами, що ілюструється зменшенням ентальпії (енергії) дисоціації молекул $\boldsymbol{Hal_2}$ 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 $\boldsymbol{Cl_2–Br_2–I_2}$ зменшується стійкість простих речовин.

У зв'язку з відсутністю *d*-підрівня, молекула $\boldsymbol{F_2}$ є менш стійкою, ніж $\boldsymbol{Cl_2}$. 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 ($\rho = 1{,}11$ г/см^3). Температура кипіння –188,14°С, температура плавлення –219,62°С. У твердому стані утворює дві модифікації: α-форму, яка існує від температури плавлення до –227,60°С, і β-форму, стійку при температурах, нижчих, ніж –227,60°С. Молекула фтору складається із двох атомів (***F_2***); при 1000°С 50% молекул дисоціює, енергія дисоціації близько 155±4 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 $t_{кип} = -\ 34{,}05$°С, $t_{пл} = -101$°С. Густина газоподібного хлору за нормальних умов 3,214 г/дм^3; насиченої пари при 0°С 12,21 г/дм^3; рідкого хлору при температурі кипіння 1,557 г/см^3; твердого хлору при – 102°С 1,9 г/см^3. Молекула хлору двохатомна (Cl_2). Ступінь термічної дисоціації

$$Cl_2 + 243\ кДж \rightleftarrows 2Cl,$$

за 1000 К дорівнює 2, $07 \cdot 10^{-4}$ % мас., за 2500 К 0,909 % 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°С рідкий бром застигає, перетворюючись у червоно-коричневі голчасті кристали зі слабким металевим блиском. Пари брому жовто-бурого кольору, $t_{кип} = 58{,}78$°С. Щільність рідкого брому 3,1 г/см^3 (20°С). Бром у твердому, рідкому й газоподібному стані складається з двоатомних молекул. Помітна дисоціація на атоми починається лише при температурі близько 800°С; 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 брому 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 брому у водних розчинах. Додавання до водного розчину, який містить бром, неполярного розчинника (толуол, бензол тощо) призводить до екстракції (переходу) брому 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°С, $t_{кип}$ = 184,35°С,. 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 плавління фтори дів ($T_{пл}$ чистого KCl складає 857°С) електролізу піддають кислі фториди складу KF·2HF. Це дозволяє здійснювати процес при температурі 100°С.

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

$$A\ (+):\ 2F^- - 2e \rightarrow F_2\uparrow.$$

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:

$$A(+): 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e.$$

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

$$K(-): K^+ + e \rightarrow K;$$

При електролізі розчинів хлоридів на катоді відновлюється водень:

$$K(-): 2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow;$$

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 pH=3,0-3,5, щоб запобігти утворення відповідних оксокислот:

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2;$$

$$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2.$$

В лабораторії

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

$$2CeF_4 \rightarrow 2CeF_3 + F_2.$$

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°C:

$$K_2MnF_6 + 2SbF_5 \rightarrow 2KSbF_6 + MnF_3 + ½F_2,$$

$$2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \rightarrow 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2.$$

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:

$$16HCl\ (!) + 2KMnO_4 \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

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

$$2KMnO_4 + 16HBr \rightarrow 5Br_2 + 2MnBr_2 + 2KBr + 8H_2O;$$

$$MnO_2 + 2KBr + 2H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$KClO_3 + 6HBr \rightarrow 3Br_2 + KCl + 3H_2O.$$

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

$$2KMnO_4 + 16HI \rightarrow 5I_2 + 2MnI_2 + 2KI + 8H_2O;$$

$$2FeCl_3 + 2HI \rightarrow I_2 + 2FeCl_2 + 2HCl;$$

$$2NaNO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 2NO + 2NaHSO_4 + 2H_2O;$$

$$2CuSO_4 + 4HI \rightarrow I_2 + CuI\downarrow + 2H_2SO_4.$$

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:

$$2H_2O + 2F_2 \rightarrow 4HF + O_2;$$

$$2KOH + F_2 \rightarrow 2KF + O_2.$$

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

Хлор, бром та іод слаборозчинні у воді. Так, при 20°С 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 малополярных 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 $Cl^–$:

$$\overset{\delta-}{Cl} - \overset{\delta+}{Cl} + H_2\ddot{O} \rightarrow [\,H_2O - \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl}\,] \rightarrow H^+ + [\,HO - \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl}\,]$$

$$[\,HO - \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl}\,] \rightarrow HOCl + Cl^-$$

Тобто сумарний процес розчинення хлору в холодній воді (0-20°С) може бути представлений наступним оборотнім процесом з константою рівноваги (25°С) $K=3.9\cdot10^{-4}$:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO.$$

Слід було б очікувати подібної поведінки у воді й від Br_2, I_2. Проте константи подібної рівноваги для брому та йоду малі ($7{,}2\cdot10^{-9}$ та $2\cdot10^{-13}$, 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⁺I₂]*** *калій дийодойодату(I)*, де іон I^+, що утворився при гетеролітичному розпаді I_2, виступає як центральний атом комплексоутворювач, а іони I^- - лігандами:

$$I_2 + KI \rightarrow KI_3,$$

або

$$I^+I^- + KI \rightarrow K[II_2].$$

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

$$3H_2O + 3Cl_2 \overset{70\text{-}80^i\,\tilde{N}}{\rightleftharpoons} HClO_3 + 5HCl.$$

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

Відповідно при дії хлору на ефективно захоложені (5-20°С) розчини, KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ реалізуються наступні процеси:

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O, \quad \text{(жавелева вода)}$$

$$2KOH + Cl_2 \rightarrow KClO + KCl + H_2O, \quad \text{(лабораккiв розчин)}$$

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca(Cl)(ClO) + H_2O, \quad \text{(хлорне вапно)}$$

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

$$6KOH + 3Cl_2 \xrightarrow{70\text{-}80^i\,\tilde{N}} KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

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 $Г O^-$ 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°С, а швидкість дисмутації іону IO^- є значною при будь-яких досяжних температурах, тому в розчинах він не існує.

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

$$6OH^- + 3\,Hal_2 \rightarrow HalO_3^- + 5Г^- + 3H_2O \quad (Hal = Br, I).$$

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_2O_2 (в електр. розряді)	Не взаємодіють		
S	SF_6, S_2F_{10}	S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4	S_2Br_2	Не реагує
N_2	Не взаємодіють			
P	PX_3 або PX_5			PI_3, P_2I_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 $H_2+I_2=2HI$ зміщена ліворуч
Метали	Загораются	Реагують при нагріванні.		

За хімічними властивостями галогени – найактивніші неметали При цьому найбільш активним є F_2. Він взаємодіє безпосередньо з більшістю елементами элементами ПС, крім He, Ne, Ar. В атмосфері фтора згоряють вода:

$$2H_2O + 2F_2 \rightarrow 4HF + O_2,$$

і скловата:

$$SiO_2 + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + O_2.$$

У випадку, якщо елемент здатен утворювати декілька ступенів окиснення, то, зазвичай утворюються фториди вищих ступеней окиснення відповідного Елемента. (SF_6 , VF_5, XeF_6 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 ***NF_3*** і оксиген фториди O_2F_2 і OF_2, в яких кисень має незвичайні ступеня окислення +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 холоду, Sn, Ti, Bi, Mo, W – при незначному нагріванні, Hg, Pb, U, V – при кімнатній температурі, Pt – при температурі червоного розжарювання, Fe, Ci, Al , Ni, Zn

– на холоду з фтором не взаємодіють, так як на їх поверхні утворюється захисний шар фториду. При невеликому нагріванні (100-250°С) 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°С. З тими металами, фториди яких нелеткі (алюміній (Al) залізо (Fe), мідь (Cu) тощо), Фтор з помітною швидкістю реагує при температурі понад 400-500°С.

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

$$UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6.$$

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:

$$2KI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2KCl;$$

$$I_2 + Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl.$$

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

$$3I_{2(тв.)} + 10HNO_{3(конц)} \rightarrow 6HIO_3 + 10NO_2 + 2H_2O.$$

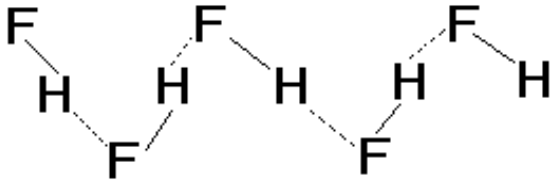
1.4 Сполуки галогенів у ступені окиснення «–1». Гідрогенгалогеніди

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°C), а ***HI*** помітно розкладається на йод і водень вже при 300°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 – гази. 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 60ºС присутні полимери 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 0ºС розчиняється до 507 л ***HCl*** та 612 л ***HBr***.

Таблиця 1.4

Фізичні властивості гідрогенгалогенідів

	Міжатомна відстань r_e ,(Å)	$E_{зв'язку,}$ кДж/моль	$\Delta H_{f,}{}^{o}{}_{298,}$ кДж/моль	Дипольный момент (D)	$T_{пл}$,°C	$T_{кип}$,°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*** поводять себе як сильні кислоти. При цьому, в ряду ***HCl–HBr–HI*** ступінь протолізу, тобто сила кислот, збільшується, що пов'язано зі збільшенням розміру аниону $Г^-$ і зменшенням енергії гетеролітичного розпаду:

$$HГ_{(р\text{-}н)} \rightleftarrows H^+_{(р\text{-}н)} + {}^{--}{}_{(р\text{-}н)}.$$

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

На відміну від інших, ***HF*** в розведених водних розчинах є кислотою середньої сили ($K_д = 1{,}58\cdot10^{-3}$). 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:

$$HF + F^- \rightleftarrows HF_2^- \qquad K = 3.86\ (25^oC$$

Останнє зміщує рівновагу $HF_{(р\text{-}н)} = H^+_{(р\text{-}н)} + F^-_{(р\text{-}н)}$ 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** – плавікова кислота, **HCl** – соляна кислота.*

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

$$Na_2O\cdot CaO\cdot 6SiO_2 + 28HF_{(газ)} \rightarrow 2NaF + CaF_2 + 6SiF_4 + 14H_2O,$$

$$Na_2O\cdot CaO\cdot 6SiO_2 + 36HF_{(р\text{-}р)} \rightarrow Na_2SiF_6 + CaSiF_6 + 4H_2SiF_6 + 14H_2O,$$

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:

$$E^0(F_2/F^-) = +2{,}82\ В$$
$$E^0(Cl_2/Cl^-) = +1{,}36\ В$$
$$E^0(Br_2/Br^-) = +1{,}06\ В$$
$$E^0(I_2/I^-) = +0{,}53\ В$$

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***:

$$KF + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow HF\uparrow + KHSO_4,$$
$$KCl + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow HCl\uparrow + KHSO_4,$$
$$2KBr + 3H_2SO_{4(конц)} \rightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 2KHSO_4 + 2H_2O,$$
$$8KI + 9H_2SO_{4(конц)} \rightarrow 4I_2 + H_2S\uparrow + 8KHSO_4 + 4H_2O,$$

або, з урахуванням подальшого окиснення I_2:

$$4KI + 3H_2SO_{4(конц)} \rightarrow 4KIO_3 + 3H_2S\uparrow.$$

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).

Таблиця1.5

Оксиди галогенів

Ступінь окиснення	**+1**	**+4**	**+5**	**+6**	**+7**
Cl	Cl_2O	ClO_2	-	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Br	Br_2O	BrO_2	-	BrO_3	Br_2O_7
I	-	I_2O_4	I_2O_5	-	I_2O_7

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

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

$$H_2O + Cl_2O \rightarrow 2HClO.$$

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

$$2HgO + 2Cl_2 \rightarrow Hg_2OCl_2 + Cl_2O.$$

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°C, $t_{кип}$ = 10°C). Це єдиний з оксидів Галогенів, що використовується у промисловості, наприклад, як відбілюючи агент.

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

В лужному середовищі ***ClO_2*** дисмутує:

$$2ClO_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O.$$

В промисловості ***ClO_2*** одержують за наступною реакцією:

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4(конц) \rightarrow 2NaHSO_4 + 2ClO_2.$$

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

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4\ (конц) \rightarrow K_2SO_4 + 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Одержаний ***ClO_2*** розведений ***CO_2***, що знижує небезпеку самовибуху.

BrO_2 ($t_{пл}$ = –40^{0}C) – нестійкий оксид і за температур понад –40^{0}C розкладається:

$$8BrO_2 \rightarrow 2Br_2O + 2Br_2 + 7O_2.$$

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

Хлор(VI) оксид Cl_2O_6 – червона олієподібна речовина рідина ($t_{пл}$ = 3,5°C, $t_{кип}$ = 203°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 ***$HClO_4$***:

$$Cl_2O_6 + H_2O \rightarrow HClO_3 + HClO_4.$$

Хлор(VI) оксид одержують при окисненні ***ClO_2*** озоном:

$$6ClO_2 + 2O_3 \xrightarrow{0^{\circ}\text{C}} 3Cl_2O_6.$$

Іод(V) оксид I_2O_5 – біла тверда речовина ($t_{пл}$ = 300°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°C в тоці сухого повітря. ***I_2O_5*** використовують як окисник у якісному аналізі для відкриття ***CO***:

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2.$$

Хлор(VII) оксид Cl_2O_7 – олієподібна безбарвна ріднина ($t_{пл}$ = –93°C, $t_{кип}$ = 80°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:

$$6HClO_4 + P_2O_5 \xrightarrow{t} 3Cl_2O_7 + 2H_3PO_4.$$

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)
$K_д$ (25˚С)	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:

$$NaClO + 2NaI + H_2O \rightarrow NaCl + I_2 + 2NaOH,$$
$$2NaClO + MnCl_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + 4NaCl + 2H_2O.$$

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

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HClO_2.$$

Хлорити одержують м'яким відновненням ClO_2 у лужному середовищі:

$$2ClO_2 + Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2,$$
$$2ClO_2 + PbO + 2NaOH \rightarrow PbO_2 + 2NaClO_2 + H_2O.$$

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

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_3 + BaSO_4\downarrow.$$

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

$$2HClO_3 \rightarrow 2HCl + 3O_2.$$

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

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

$$4KClO_3 \xrightarrow{<500^{i}\,\tilde{N}} 3KClO_4 + KCl,$$

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

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2.$$

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

$$KClO_{4\,,тв.} + H_2SO_{4,конц} \xrightarrow[10\ мм.рт.ст.]{90\text{-}100^{0}C} HClO_4 + KHSO_4.$$

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

$$HClO_4 \rightarrow HCl + 2O_2.$$

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

$$Mg + 2\ HClO_4 \rightarrow Mg(ClO_4)_2 + H_2.$$

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

сила окисника зростає

$$HClO \quad HClO_2 \quad HClO_3 \quad HClO_4$$

сила кислоти зростає

термодінамічна стійкість зростає

Схема 1. Зміни характеристик оксигенвмісних кислот Хлору

Взагалі, усі оксигенвмісні кислоти та їх солі є окисниками:

$$HClO_n + e \rightarrow Cl^-,$$

або

$$ClO_n^- + e \rightarrow Cl^-,$$

при цьому співвідношення сили окисника можна представити наступним співвідношенням:

$$Cl_2 < HClO \approx HClO_2 > HClO_3 > HClO_4.$$

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 Брому у цих сполуках. Наведіть схеми електронної будови атома Брому й іону Br^-, вкажіть можлиість Брому виявляти інші ступені окиснення.
8. Опишіть взаємодію фтору з неметалами: воднем, сіркою, фосфором і кремнієм. Визначить масу сірки, що взаємодії 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 F_2 – Cl_2 – Br_2 – 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: $Hal_2 + 2\vec{e} \rightarrow 2\ Hal^-$ ($Hal^- = Cl^-, Br^-, I^-$). Зробіть висновок про закономірності зміни окисної активності Hal_2 та відновної активності Hal^- у водних розчинах.

14. Наведіть приклади добування хлору дією концентрованої хлоридної кислоти на окисники ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, MnO_2). Чи однаковий об'єм Cl_2 виділиться при взаємодії з 1 молем наведених речовин.

15. Чому у хімічних лабораторіях зазвичай використовують на хлор, а хлорну воду? Чому хлолрна вода знебарвлює органічсні барвники й має знезаражавальну дію?

16. Що називається хлорною водою? Які речовини знаходяться у водному розчині? Як впливає на рівновагу хлорної води: а) підлужнення 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 Брому та Іоду зустрічаються у природі? Як добувають бром, йод у лабораторії та промисловості?

18. З'ясуйте причину немонотонної зміни температур плавлення та кипіння у ряду HF – HCl – HBr – HI. Чим зумовлені аномально високі температури плавлення та кипіння HF?

19. Порівняйте кислотні властивості водних розчинів гідрогенгалогенів в ряду HF-HCl-HBr-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:

$$H – O - Cl \rightleftarrows H – Cl - O$$

(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 $HClO–HClO_2–HClO_3–HClO_4$ збільшується, а окислювальна здатність зменшується. Поясніть ці закономірності.

30. Використовуючи довідкові данні порівняйте хаоактер зміни сили кислот та її окисно-відновну активність у низках HClO–HBrO– HIO; HCl– HBr– 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 HClO–HBrO–HIO зменшуються. Поясніть цю закономірність.

33. Проаналізуйте окисно-відновні властивості хлоратів, броматів та іодатів. Як впливає pH 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 збільшені ступеня окиснення Хлору. Підтвердить це довідковими даними.

35. Складіть рівняння реакцій прожарювання відповідних речовин:

а) калій гіпобромі т; 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 номеклатурою наступних сполук:

HF, HCl, $KClO_3$, NaCl, KCl, NaClO, KClO, $CaOCl_2$.

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

40. За нагріванні натрій гіпобромітy 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:

1. $KH + H_2O \rightarrow$
2. $Cl_2 + F_2 \rightarrow$
3. $KF + NbF_2 \rightarrow$
4. $HF + Al(OH)_3 \rightarrow$
5. $F_2 + H_2O \rightarrow$
6. $CsF + ClO_2F \rightarrow$
7. $F_2 + NaOH \rightarrow$
8. $KBr + AlBr_3 \rightarrow$
9. $KH + AlH_3 \rightarrow$
10. $CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
11. $SiO_2 + HF \rightarrow$
12. $Si + HNO_3 + HF \rightarrow$
13. $ZrO_2 + HF \rightarrow$
14. $Au_2O_3 + HCl \rightarrow$
15. $HClO \rightarrow$
16. $Na + Cl_2 \rightarrow$
17. $Cl_3N + H_2O \rightarrow$
18. $ClO_2 + O_3 \rightarrow$

19. $Au + HNO_3 + HCl \rightarrow$
20. $PbO_2 + HCl_{\text{розвед.}} \rightarrow$
21. $Sb_2S_3 + HCl_{\text{конц.}} \rightarrow$
22. $CuSO_4 + KI \rightarrow$
23. $NaBiO_3 + HCl_{\text{розвед.}} \rightarrow$
24. $Cr_2(SO_4)_3 + KBrO_3 \rightarrow$
25. $Bi(NO_3)_3 + KI \rightarrow$
26. $MnO_2 + HCl_{\text{конц.}} \rightarrow$
27. $Pb(NO_3)_2 + KI \rightarrow$
28. $Cr_2(SO_4)_3 + KIO_4 \rightarrow$
29. $KMnO_4 + HCl_{\text{конц.}} \rightarrow$
30. $NaBr + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
31. $Br_2O + H_2O \rightarrow$
32. $BBr_3 + H_2O \rightarrow$
33. $I_2 + AgNO_3 \rightarrow$
34. $I_2 + HNO_3 \rightarrow$
35. $BrF_3 + H_2O \rightarrow$
36. $Cl_2O + H_2O \rightarrow$
37. $PbO + ClO_2 + NaOH \rightarrow$
38. $KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
39. $I_2O_5 + H_2O \rightarrow$
40. $KIO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
41. $Cl_2O_6 + H_2O \rightarrow$
42. $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$
43. $ClF_3 + OF_2 \rightarrow$
44. $IF_4 + H_2O \rightarrow$
45. $ClO_3F + NaOH \rightarrow$
46. $ClO_2 + NaOH \rightarrow$
47. $ClO_2F + H_2O \rightarrow$
48. $NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
49. $PI_3 + H_2O \rightarrow$
50. $SO_2 + HClO \rightarrow$
51. $HClO_4 + P_2O_5 \rightarrow$
52. $Al + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
53. $Ba_5(IO_6)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
54. $CaOCl_2 + + HCl_{\text{розвед.}} \rightarrow$
55. $BrF_5 + H_2O \rightarrow$
56. $MnO_2 + KClO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow$
57. $NaClO + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow$
58. $Ca(ClO)_2 + H_2SO_{4\,(\text{конц.})} \rightarrow$

Складіть рівняння реакцій в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:

1. $Br_2 + ClO_3^- \rightarrow$
2. $IO_3^- + H^+ + Mg \rightarrow$
3. $BrO^- + [Cr(OH)_6]^{3-} \rightarrow$
4. $IO_3^- + I^- + H^+ \rightarrow$
5. $BrO^- + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow$
6. $I_2 + ClO_3^- \rightarrow$
7. $Br_2 + ClO_3^- + OH^- \rightarrow$
8. $IO_3^- + SO_2 \rightarrow$
9. $BrO_3^- + H^+ + Zn^0 \rightarrow$
10. $IO_{3\,(\text{надлишок})}^- + SO_2 \rightarrow$
11. $ClO^- + AsO_3^{3-} \rightarrow$
12. $ClO^- + SO_3S^{2-} \rightarrow$
13. $BrO_3^- + H^+ + NH_3OH^+ \rightarrow$
14. $I_2 + OH^- + ClO_3^- \rightarrow$
15. $ClO^- + MnO_4^{2-} \rightarrow$

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

1. $NaCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow NaClO \rightarrow NaClO_3 \rightarrow HClO_3 \rightarrow HClO_4 \rightarrow Cl_2 \rightarrow HCl$
2. $NaCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3 \rightarrow ClO_2 \rightarrow KClO_2 \rightarrow HClO_2 \rightarrow HCl$
3. $Cl_2 \rightarrow NaCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow Ba(ClO)_2 \rightarrow Ba(ClO_3)_2$
4. $HClO_3 \rightarrow HClO_4 \rightarrow Cl_2 \rightarrow HCl \rightarrow NaCl$
5. $NaBr \rightarrow HBr \rightarrow KBr \rightarrow Br_2 \rightarrow Ba(BrO_3)_2 \rightarrow HBrO_3 \rightarrow Br_2$
6. $NaI \rightarrow I_2 \rightarrow HI \rightarrow HIO_3 \rightarrow I_2O_5 \rightarrow I_2$

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 рекції складає 95%. Обчисліть об'єм гідроген фториду (н.у.), що можна отимати зі 100 кг флюориту й об'єм кислоти, що витрачається.
3. За 0°С 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, кщо об'єм був виміряний за 20°С и 100 кПа? Яка маса алюміній хлориду при цьому утворюєть?
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. Визначить 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 (20ºС, 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 іодиду 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 обєм після приведення до нормальних умов?
15. Маємо систему $I_2 + 2\vec{e} \rightarrow 2I^-$. 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 pH з 2 на 3?
18. Скількі гармів йоду й який обєм спирту ($\rho = 0{,}79$ г/мл) необхідно взяти для виготовлення 200 г йодної настойки, яка зостасувується у медицині й являє собою 10й розчин I_2 у спирті?
19. Розрахуйте об'єм хлору (20°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 $м^3$ 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 HIO_3?
22. Скількі грамів хлорної води необхідно для окиснення 3,9 г $SnCl_2$ у $SnCl_4$, якщо в 100 г води за 20°C розчиняється 0,73 г Cl_2?
23. Який обєм хлору (40°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 молярной концентрацією 0,2 моль/л для повного знебарвлення розчину? Який об’єм 35%-ої хлоридної кислоти (ρ = 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 ω=39% (ρ = 1,2 г/мл) треба взяти, щоб за допомогою утвореного хлору окиснити 0,1 моль ферум(II) хлориду?
27. Яка маса брому витрачається на взаємодію з 1 л 14%-го розчину натрій карбонату (ρ = 1,15 г/мл)? Якай 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 (ρ = 1,02 г/мл).
30. У 100 мл 60%-го розчину нітратної кислоти (ρ = 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 обєм розчину HIO_3 з молярною концентрацією 0,5 моль/л необхідний для окиснення 40 мл 8%-го розчину HI (ρ = 1,06 г/мл) й яка маса I_2 при цьому утвориться?
34. Який об’єм 9%-го розчину$KBrO_3$ (ρ = 1,05 г/мл) необхідний для окиснення у сульфатнокислому розчині 20 мл розчину ферум(II) сульфату ($C_м$ = 0,5 моль/л), якщо калій бромат відновюється до калій бромиду.

2 p-ЕЛЕМЕНТИVI-А ПІДГРУПИ. ХАЛЬКОГЕНИх

2.1 Загальна характеристика p-елементівVI-А 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 p-елементів, їх атоми мають зовнішній шар з електронною конфігурацією: ns^2np^4. У таблиці 1 наведені деякі властивості елементів VI групи. Подібно до інших p-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, $\mathring{A}$	0,66	1,04	1,17	1,37	1,7
Енергія іонізації, еВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Спорідненість до електрону, еВ	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).

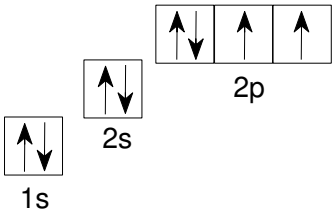
Природний Оксиген містить три ізотопа: $^{16}_{8}\boldsymbol{O}$ (99,76%), $^{17}_{8}\boldsymbol{O}$ (0,04%), $^{18}_{8}\boldsymbol{O}$ (0,20%). Штучно також отримано ізотоп $^{14}\boldsymbol{O}$, $^{15}\boldsymbol{O}$ та $^{19}\boldsymbol{O}$.

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, гідрооксиди, карбонати, тощо.

Атом Оксигену має наступну електронну конфігурацію:

$_8O\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$



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 сосуді (Прістлі направляв на цю сполуку сонячні промені за допомогою лінзи).

Назву елементу (Oxygene) (фр. *oxygène*), дав А. Лавуазье (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°С розчиняється 31 мл O_2. Рідкий кисень – рухлива, світло-блакитна рідина з температурою кипіння –183°С. Твердий кисень – сині кристали, що плавляться за температури –218,8°С.

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:

$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

катод $4H_2O + 4\vec{e} \rightarrow 2H_2\uparrow + 4OH^-$

анод $4OH^- - 4\vec{e} \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O$

$$2H_2O \xrightarrow{\text{електроліз}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

У лабораторії:

1) Розклад гідроген пероксиду:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow;$$

2) Термічний розклад солей:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow,$$
$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow;$$

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

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O;$$

4) термічний розклад оксидів:

$$2Pb_3O_4 \rightarrow 6PbO + O_2\uparrow;$$

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

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

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:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2,$$
$$Ba + O_2 \rightarrow BaO_2.$$

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

$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2,$$
$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO.$$

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 охолоджені переходить у рідину кольору індиго, в твердому стані являє собою кристали темно-синього (практично чорного) кольору. Озон у великих

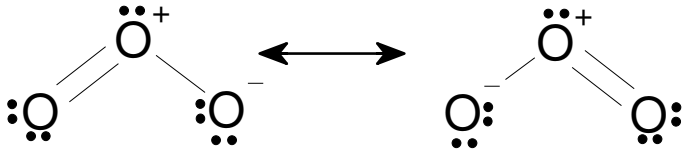
кількостях отруйний. Озон утворюється у верхніх шарах атмосфери під дією ультрафіолетових промінів:

$$3O_2 \rightarrow 2O_3.$$

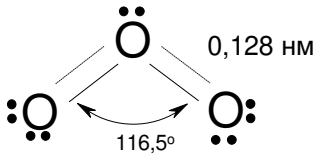
У лабораторії O_3 добувають у так званих озонаторах, робота яких заснована на перетворені O_2 у O_3 під дією тихого електричного розряду. А також дією концентрованої сульфатної кислоти на барій пероксид:

$$3BaO_2 + 3H_2SO_4! \rightarrow 3BaSO_4 + O_3 + 3H_2O.$$

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 ($\mu=0{,}17\cdot10^{-12}$ Кл·м). Довжина зв'язку О–О 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:

$$2C + 2O_3 \rightarrow 2CO_2 + O_2;$$
$$2NO + O_3 \rightarrow N_2O_5;$$
$$N_2 + O_3 \xrightarrow{295°C} N_2O + O_2;$$
$$2NH_3 + O_3 \rightarrow NH_4NO_3 + 4O_2 + H_2O;$$
$$2Fe + O_3 \rightarrow Fe_2O_3;$$
$$PbS + 2O_3 \rightarrow PbSO_4 + O_2;$$
$$S + O_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4.$$

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:

$$KO_2 + O_3 \rightarrow KO_3 + O_2;$$

$$4KOH + 4O_3 \rightarrow 4KO_3 + 2O_2 + H_2O;$$

$$Sr(OH)_2 + 4O_3 \rightarrow 2Sr(O_3)_2 + O_2 + 2H_2O$$

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

$$4KO_3 + H_2O \rightarrow 4KOH + 5O_2.$$

Кисень та озон є сильними окисниками.

$O_{2\,(газ)} + 4H_3O^+_{(вод.)} + 4\vec{e} \rightarrow 6H_2O_{(рід.)}$ E^0=1,23 В

$O_{3\,(газ)} + 6H_3O^+_{(вод.)} + 6\vec{e} \rightarrow 9H_2O_{(рід.)}$ E^0=2,01 В

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_2O_3, Sb_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3
+4	SnO_2, PbO_2, MnO_2, GeO_2

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

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH; \qquad P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4;$$

А також за взаємодії оксидів різного типу один з одним.

Основні та кислотні оксиди взаємодіють між собою з утворенням солі.

$$Na_2O + V_2O_5 \rightarrow$$

Na_2O − основний оксид;

V_2O_5 − кислотний оксид, йому відповідає кислота:

	V_2	O_5
H_2		O
H_2	V_2	O_6
H	V	O_3

тоді отримуємо наступне рівняння:

$$Na_2O + V_2O_5 \rightarrow 2NaVO_3.$$

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

$$Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]Cl_3;$$

$$Al_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6];$$

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

$$MnO_2 + SO_3 \rightarrow$$

SO_3 − кислотний оксид, йому відповідає кислота:

	S	O_3
H_2		O
H_2	S	O_4

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

$$MnO_2 + SO_3 \rightarrow Mn(SO_4)_2.$$

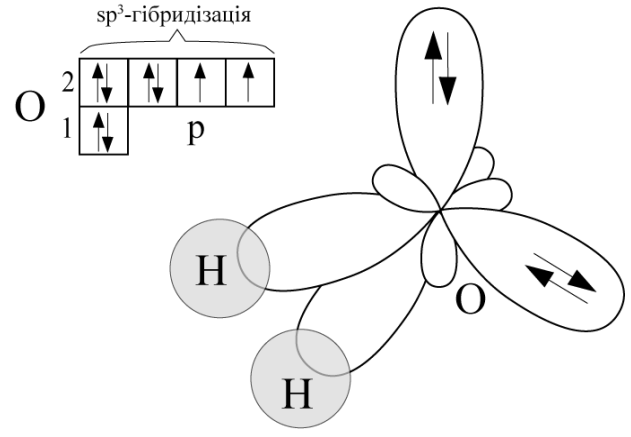


Рис. 2.1 Модель молекули води

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 104,5º, 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 **– *O – 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

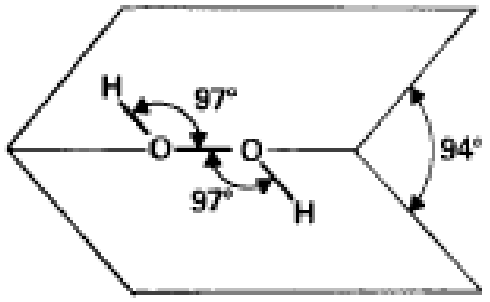


Рис. 2.2 – Будова молекули H_2O_2

Енергія зв'язку O−O (210 кДж/моль) практично у 2 рази менша енергії зв'язку O−H (468 кДж/моль).

Внаслідок несиметричного розподілу зв'язків O−H молекула H_2O_2 є сильно полярною ($\mu = 0{,}7\cdot10^{-29}$ 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°C) й плавлення (0,41°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 $H_2O_2\cdot2H_2O$ ($t_{плав.} = –52$°C).

H_2O_2 – нестійка речовина, що розкладається під дією світла:

$$\mathbf{2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2.}$$

У водних розчинах гідроген пероксид є слабкою кислотою:

$$\mathbf{H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-} \qquad K_д = 2\cdot10^{-12}$$

Для гідроген пероксиду характерні реакції руйнування угрупування **-O—O-** , що можна пояснити перебігом окисно-відновних реакцій. H_2O_2 виявляє окисно відновну двоїстість:

$$\boldsymbol{H_2\overset{-1}{O}_2 + 2KI^{-1} \rightarrow I_2^{\circ} + 2K\overset{-2}{O}H,}$$

окисник

$$\boldsymbol{PbS_{тверд.} + 4H_2O_{2\,рід.} \rightarrow PbSO_{4\,тверд.} + 4H_2O_{\,рід.};}$$

Таким чином реставрують масляні картини, що почорнили.

$$\boldsymbol{5H_2\overset{-1}{O}_2 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 8H_2O + 5O_2^{\circ} + K_2SO_4}$$

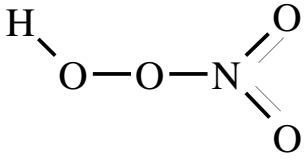
відновник

Однак окисні властивості у H_2O_2 виявляються сильніше ніж відновні:

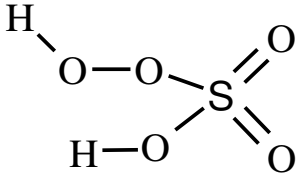
$E^0_{2O^-/2O_2^-}$ = 1,77 В – окисник;

$E^0_{2O^-/O_2^0}$ =0,68 В – відновник.

Кислоти, які містять угрупування **-O—O-**, мають назву пероксокислот: При гідролізі цього типу кислот утворюється H_2O_2.



пероксонітратна кислота



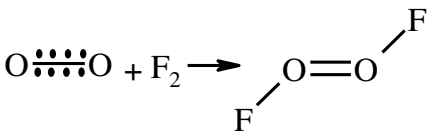
Пероксосульфатна кислота

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 лугу:

$$2F_2 + 2NaOH \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O.$$

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

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

$$2F_2 + 2NaOH \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O.$$

OF_2 – отруйний газ, досить стійкій, 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.

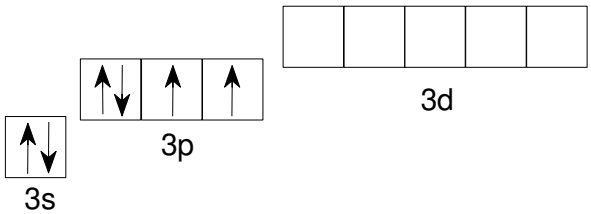
Таблиця 2.2

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, $CaSO_4 \cdot H_2O$ – гіпс, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова сіль, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 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

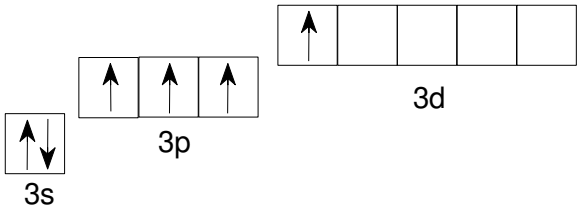
Атом Сульфура у звичайному стані має наступну конфігурацію:

S $1s^2 2s^2 2p^5 \underline{3s^2 3p^4 3d^0}$

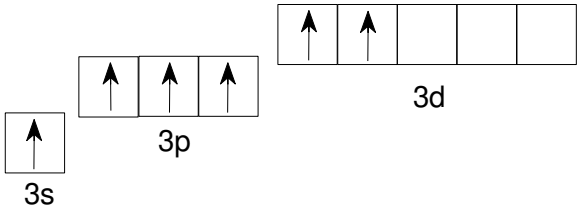


У збудженому стані відбувається перехід на більш енергетичні рівні

S^* $1s^2 2s^2 2p^5 \underline{3s^2 3p^3 3d^1}$



S^{**} $1s^2 2s^2 2p^5 \underline{3s^1 3p^3 3d^2}$



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 Алотропні модифікації Сульфуру та його аналогів

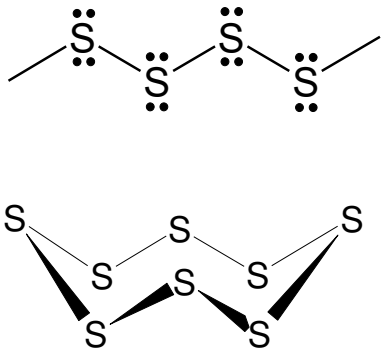


Рис. 2.1 – Будова молекули S_n

Сульфур суттєво відрізняється від Оксигену здатністю утворювати гомоланцюги. Гомоланцюги Сульфуру мають зигзагоподібну структуру завдяки тому, що в їх утворені 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).

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

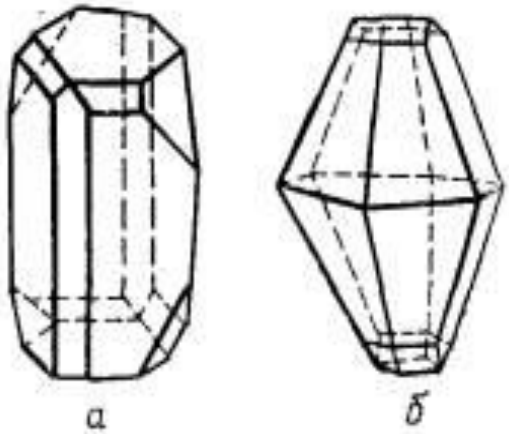


Рис 2.2 – Форма кристалів сірки
а – ромбічна модифікація
б – моноклінна модифікація

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

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 моноклинні 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 Se_2 дисоціює на атоми. При більш низьких температурах (<900°C) здійснюється рівновага:

$$Se_8 \rightleftharpoons Se_6 \rightleftharpoons Se_4 \rightleftharpoons Se_2.$$

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 Se_8 подібних до S_8. Кристалічній модифікації існують у вигляді моноклінної та гексагональної форм. Моноклінна форма утворюються з червоного аморфного селену при його кип'ятінні у карбон сульфіді. При повільному випарювані 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 освітлені. Напівпровідникові властивості також виявляє рідкий селен.

Відомо існування двох форм телуру: кристалічної й аморфної. Перша утворюються при охолоджені парів телуру, друга – відновленням телуратної кислоти сильними відновниками, наприклад гідразином. 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 Te_2, 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 направлення ланцюгів атомів в 5 разів більша, ніж в перпендикуляром направленні. За звичайної температури селен погано проводить електричний струм, але при 200°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 виплавкою самородної сірки безпосередньо у місцях її знаходження під землею за методом Фраша. Для цього під землю по трубах нагнітають горяче сжате повітря та перегріту пару. Розтоплена сірка 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.

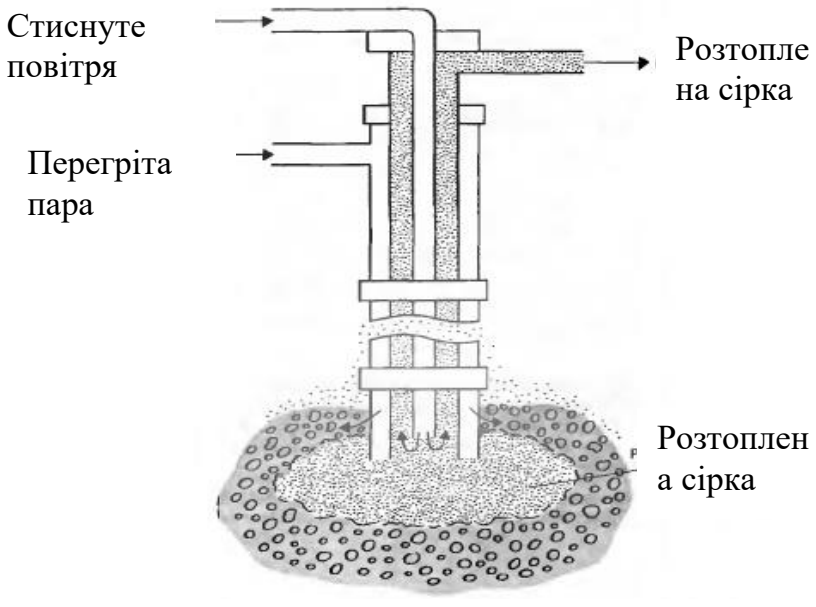


Рис. 2.3. Добування сірки за методом Фраша

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

$$2SO_2 + SeO_2 + 2H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4.$$

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

$$MeSe + 2Cl_{2\ надлишок} \xrightarrow{200°C} SeCl_2 + MeCl_2;$$

$$MeSe + Cl_{2\ нестача} \longrightarrow Se + MeCl_2.$$

При «мокрому» хлоруванні:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl;$$

$$Se + 2HClO + H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + 2HCl;$$

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

$$Se + 3HClO + H_2O \rightarrow H_2SeO_4 + 3HCl.$$

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

$$^{209}_{83}\text{Bi} \xrightarrow[\gamma]{n} {}^{210}_{83}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}_{84}\text{Po}\ (\tau_{½} = 138{,}4\ \text{доби}),$$

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 сульфіду (t = 275°C) або

PoO_2 (≈ 500°C) з наступною возгонкою металу. Також його отримують відновленням PoO_2 воднем за температури 200°C або $PoBr_2$ сухим NH_3:

$$3PoBr_2 + 2NH_3 \rightarrow 3Po + N_2 + 6HBr.$$

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_2O (t°)**	**HCl**	**HNO_3**	**KOH**
S	SO_2	$H_2S+H_2SO_3$	-	H_2SO_4	$K_2S+K_2SO_3$
Se	SeO_2	н. р.	-	H_2SeO_4	$K_2Se+K_2SeO_3$
Te	TeO_2	$TeO_2 + H_2$	-	H_2TeO_4	$K_2Te+K_2TeO_3$
Po	PoO_2	$PoO(OH)+H_2$	$PoCl_2+H_2$	$Po(NO_3)_2$	-

При нагріванні халькогени у розчинах лугів диспропорціюють:

$$3E^0 + 6KOH \rightarrow K_2\overset{+4}{E}O_3 + 2K_2\overset{-2}{E} + 3H_2O.$$

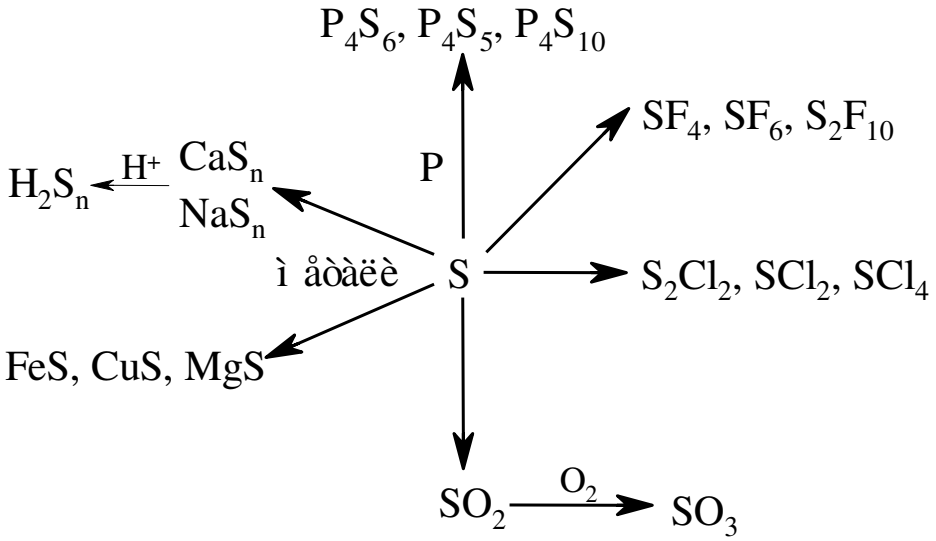


Схема 2.1. Хімічні властивості сірки

2.3 Сполуки халькогенів у ступені окиснення «-2»

У Сульфура, Селена та Телура ступінь окиснення «–2» виявляється у сполуках що називаються відповідно сульфіди, селеніди, 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 Е–Н, а стійкість молекули зменшується.

На відміну від оксиду й сульфіду гідрогену, селенід й телурид гідрогену – ендотермічні сполуки ($\Delta G_f^0 > 0$). При нагріванні H_2Te легко розкладається, а H_2Po – розкладається вже при отриманні.

Таблиця 2.4

Порівняльна характеристика сполук халькогенів з Гідрогеном

	кут	$t^o_{кип}$, С	$K_д$	↓	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 гідриди халькогенів розчиняють у воді практично однаково. Насичений розчин H_2S за атмосферного тиску має концентрацію 0,1 моль/л. У водних розчинах H_2E поводять себе як слабкі двохосновні кислоти. Сила кислот зростає від Сульфура до Телура завдяки зниженню енергії зв'язку й полегшенню протолітичної взаємодії з водою.

Серед гідридів халькогенів єдиним термодинамічно стабльним є лише H_2S. Гідроген сульфід може бути отриманий з простих речовин за збільшеної температури:

$$H_2 + S \rightarrow H_2S;$$

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 повітрі й світлі. H_2Po є ще менш стійким й може бути отриманий лише у слідових кількостях.

Гідриди халькогенів легко отримають оброблюючи халькогеніди металів кислотами й водою:

$$FeS + 2HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2;$$
$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 3H_2S + 2Al(OH)_3;$$
$$Al_2Te_3 + 6HCl \rightarrow 3H_2Te + 2AlCl_3.$$

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

	Na	***Bi***	***Sb***	***As***	***C***
Сульфід	***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***
Гідрогенсульфід	***NaSH***	***$Bi(SH)_3$***	***$Sb(SH)_3$***	***H_3AsS_3***	***H_2CS_3***

Гідроксид	***NaOH***	***Bi(OH)₃***	***Sb(OH)₃***	***H₃AsO₃***	***H₂CO₃***
Кислотно-основна природа	Основна	Амфотерна		Кислотна	

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

$$Na_2S + As_2S_3 \rightarrow 2NaAsS_2.$$

натрій тіоарсеніт

Відповідні тіокислоти нестійкі та необернено розкладаються на H_2S та відповідний сульфід:

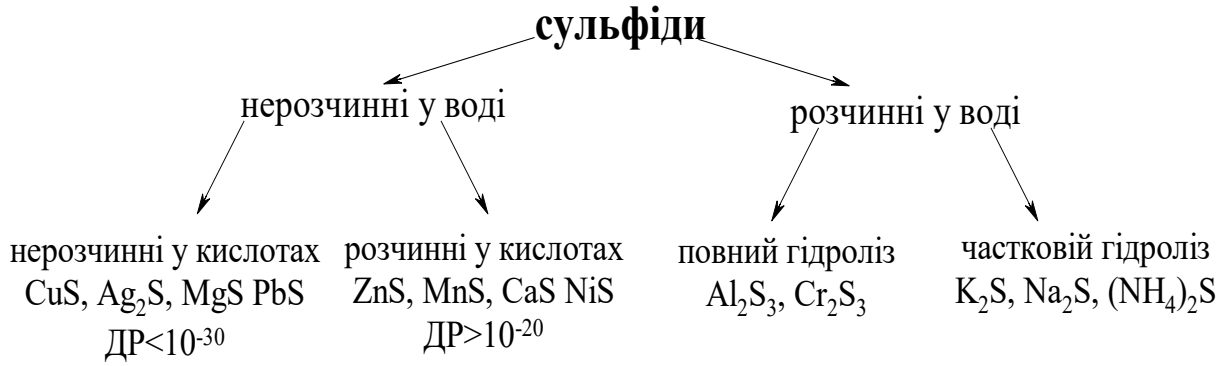
$$2NaAsS_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HAsS_2,$$

$$2HAsS_2 \rightarrow H_2S + As_2S_3.$$

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

As₂S₃	жовтий	***ZnS***	білий	***Ga₂S₃***	жовтий	***GeS₂***	білий
Sb₂S₃	помаранчевий	***CdS***	жовтий	***In₂S₃***	жовтий	***SnS₂***	жовтий
Bi₂S₃	чорний	***HgS***	чорний	***Tl₂S₃***	чорний	***PbS***	чорний

Відношення сульфідів до води та кислот неокисників



В кислих розчинах H_2S є м'яким відновником. Відновні властивості посилюються від H_O до H_2Po, про що свідчать значення окисно-відносних потенціалів.

Халькогенгідрогени горять на повітрі з утворенням диоксидів:

$$H_2E + 1{,}5O_2 \rightarrow EO_2 + H_2O.$$

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

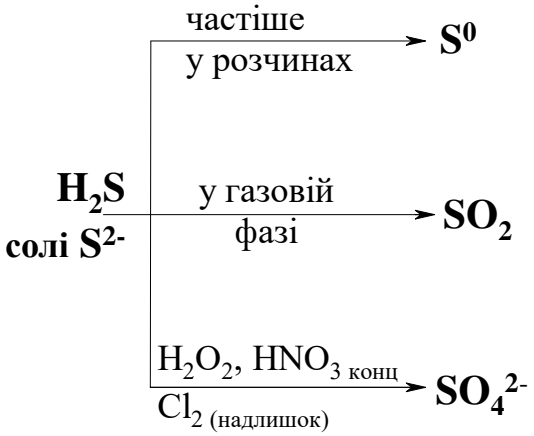


Схема 2.2. Відновні властивості сполук Сульфуру «-2»

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

$$\mathbf{2Ag + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2\uparrow.}$$

Для пояснення цього процесу необхідно згадати рівняння Нернста у вигляді:

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

Реакція відбувається за умов що E<0.

При ДР(Ag_2S)=$2 \cdot 10^{-50}$, $[Ag^+] = 1{,}7 \cdot 10^{-17} \approx 10^{-17}$. Тоді маємо значення електрохімічного потенціалу:

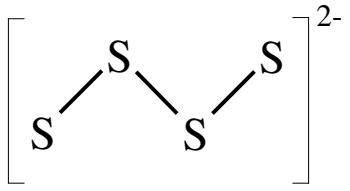
$$E(Ag^+/Ag^0) = 0{,}8 - 0{,}058 \cdot 17 = -0{,}186 \text{ В} < 0.$$

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:

$$\boldsymbol{Na_2S + (n\text{-}1)S \rightarrow Na_2S_n.}$$

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



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

$$Na_2S_n + 2HCl \rightarrow H_2S_n + 2NaCl.$$

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:

$$Na_2\overset{2-}{S_2} + \overset{+2}{Sn}S \rightarrow \overset{+4}{Sn}S_2 + Na_2S^{2-},$$

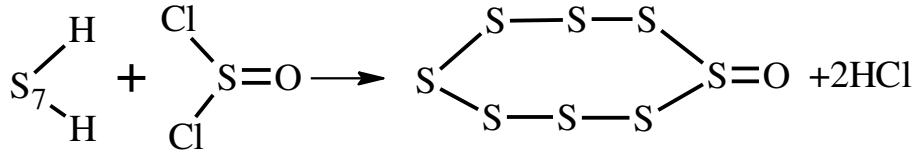
$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Для Сульфуру відома низка нестабільних оксидів.

S_2O отримують пропусканням пропусканням тіонілхлориду над аргентум(I)

$$SOCl_2 + Ag_2S \rightarrow S_2O + 2AgCl.$$

S_8O отримують з H_2S_7 та $SOCl_2$:



або окисненням S_8 трифтороцтовою кисотою.

Ступінь окиснення «+2» мало характерна для Сульфуру. Відомі похідні галіди $SHal_2$ або S_nHal_2. Галіди типу S_nHal_2. - олієподібні рідини червоно кольору з неприємним запахом. Найбільш стійким є S_2Hal_2. Наприклад, S_2Cl_2 утворюється при хлорувані розтопленої сірки.

2.4 Сполуки халькогенів у ступені окиснення «+4»

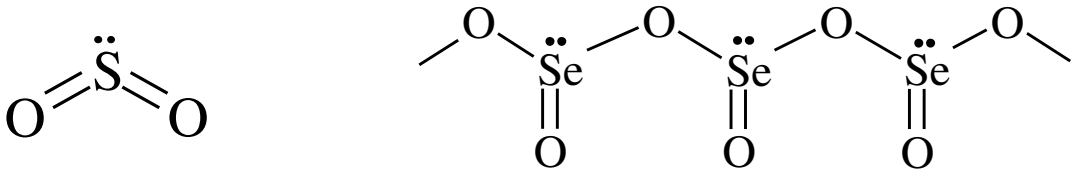
Цей ступінь окиснення халькогени виявляють в оксидах, гідроксидах, солях та галогенідах.

Зі збільшенням розміра атома халькогена (Е) зростає довжина зв'язку Е−О й зростає міжмолекулярна взаємодія: за стандартних умов SO_2 – газ, SeO_2, TeO_2, PoO_2 – тверді речовини.

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

Молекула ізоелектрична та має кутову будову ∟OSO = 119,5°; d(S—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.

SeO_2 та TeO_2 – тверді речовини, що мають полімерну структуру (рис. 2.4, б)



а) 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 SO_2. Твердий селен(IV) оксид побудований з нескінченних ланцюгів, у яких атоми Селену оточені трьома атомами Оксигену у вигляді піраміди (SeO_3) з кінцевими атомами Оксигену. В полімерних модифікаціях α- та β-TeO_2 містяться групи (TeO_4) типу викривлених тригональних біпірамід. TeO_2 й особливо PoO_2 по сутності є іонними сполуками.

Оксиди EO_2 добувають при спалюванні халькогенів у кисні повітря. Сульфур(IV) оксид добувають при нагріванні багатьох сульфідів. Зокрема у промисловості SO_2 отримують спалюванням сірки й випалом сульфідних руд:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 8SO_2 + 2Fe_2O_3.$$

Селен(IV) та телур(IV) оксиди добувають шляхом обробки селена та телура горячою нітратною кислотою у вигляді H_2SeO_3 та $TeO_2 \cdot HNO_3$ з подальшим видаленням води та кислоти нагріванням речовин. Або SeO_2 та TeO_2 утворюються при обробці простих речовин NO_2:

$$Se + NO_2 \rightarrow SeO_2 + NO;$$

$$Te + 4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + H_2TeO_3 + H_2O;$$

$$H_2TeO_3 \xrightarrow{t^\circ C} TeO_2 + H_2O.$$

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

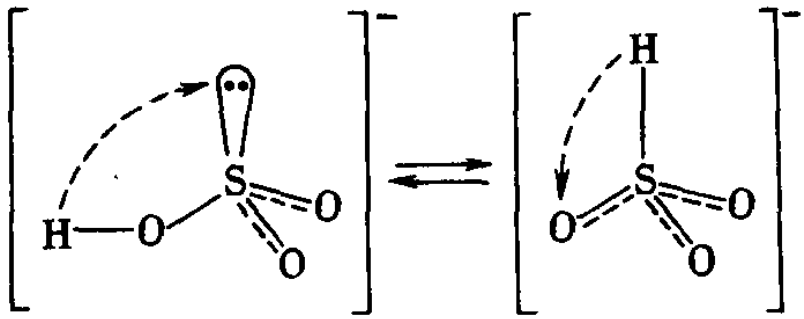
PoO_2 можна отримати слабким нагріванням (250°C) метала на повітрі.

Кислоти халькогенів(IV)

SO_2 – дуже добре розчиняється у воді (36 об'ємів SO_2 в 1 об'ємі води, тобто близь 10% за масою) Водний розчин SO_2 у воді – сульфітна або сірчиста кислота.

Сульфіт-іон має структуру тригональної піраміди з атомом Сульфуру у вершині. Неподілена пара електронів Сульфуру просторово спрямована, тому іон активний донор SO_3^{2-} 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 $SO_2 \cdot nH_2O$. Розчин має кисле середовище, однак в індивідуальному стані H_2SO_3 не виділена внаслідок її термодинамічної нестійкості. При охолоджені розчинів можна виділити кристалогідрати приблизного складу $SO_2 \cdot 7H_2O$. Лише невелика кількість молекул взаємодіє з водою:

$$\boldsymbol{SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3}.$$

$$\mathbf{H_2SO_3 \rightarrow H^+ + HSO_3^-} \qquad K_{д1} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$$

$$\mathbf{HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}} \qquad K_{д2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

солі сульфітної кислоти

гідрогенсульфіти: $HSO_3^{1-} \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$, pH<7

сульфіти: $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$, pH>7

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

$$\boldsymbol{SeO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SeO_3}.$$

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

У лужному середовищі утворює TeO_2 телуріти:

$$\boldsymbol{TeO_2 + 2KOH \rightarrow K_2TeO_3 + H_2O;}$$

TeO_2 також легко розчинюється у розведеній хлоридній кислоті:

$$\boldsymbol{TeO_2 + 6HCl \rightarrow H_2TeCl_6 + 2H_2O;}$$

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

$$\boldsymbol{PoO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Po(SO_4)_2 + 2H_2O.}$$

Таблиця 2.5

Загальна характеристика оксигенвмісних кислот халькогенів(IV)

	$K_д$					
H_2SO_3	10^{-2}	↓	Сила кислот зменшуються	↓	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:

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O;$$

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

$$H_2SO_3 + 2H_2S \rightarrow 3S^0 + 3H_2O.$$

При нагріванні сульфіти розкладаються:

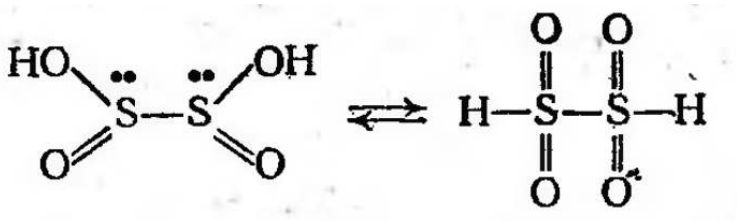
$$4Na_2SO_3 \xrightarrow{\approx 600^\circ C} Na_2S + 3Na_2SO_4.$$

При слабкому нагріванні гідроген сульфітів, вони перетворюються на піросульфіти:

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O.$$

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

$H_2S_2O_4$ – дитіоніста кислота ($K_1 = 5\cdot10^{-1}$; $K_2 = 5\cdot10^{-3}$) 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 окиснені утворюються сульфіти або сульфати.

У відсутності води за температури більше 210°С сульфур(IV) оксид реагує з нітроген(IV) оксидом з утворенням нітрозилдисульфатної кислоти $(NO)_2S_2O_7$:

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2,$$

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3,$$

$$2SO_3 + NO_2 + NO \rightleftharpoons (NO)_2S_2O_7.$$

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

$$3NO_2 + 2SO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NOHSO_4 + NO.$$

Нітразилсульфатна кислота розкладається:

$$2NOHSO_4 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + NO_2 + NO.$$

Наявність неподіленої електронної пари у молекули SO_2 обумовлює також комплексоутворюючі властивості. SO_2 є нейтральним лігандом в чисельних комплексах з перехідними металами: $[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]Cl$ й $[Fe_2(CO)_8(\mu\text{-}SO_2)]$. 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, гідразином, водним розчином SO_2 до червоного селену.

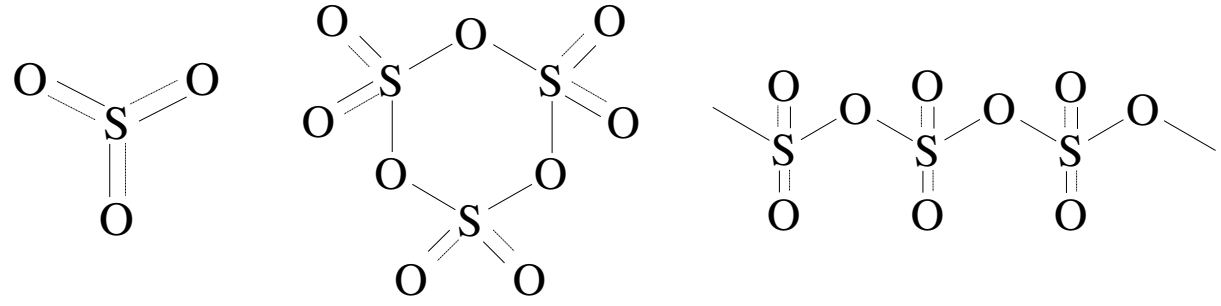
Відновні властивості диоксидів селену й телуру значно менші ніж у сульфур диоксиду.

Полоній(IV) оксид легко розчиняється у гідроген галогенах, утворюючі 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 охолоджені SO_3 полімеризується у вигляді кільцеподібних (рис. 2.5, б) або зигзагоподібних (рис. 2.5, в) структур.



SO_3 **$(SO_3)_3$** **$(SO_3)_\infty$**

а б в

Рис 2.5. Будова молекули сульфур(VI) оксиду

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

так звана кригоподібна модифікація γ-SO_3. При зберіганні вона поступово перетворюється в асбестоподібну модифікацію α-SO_3, що складається зигзагоподібних ланцюгів $(SO_3)_\infty$ різної довжини. Внаслідок неоднорідності складу асбестовидна модифікація не має суворо визначеної температури плавлення.

Сульфур(VI) оксид отримують каталітичним окисненням SO_2 за 500°C для подальшого синтезу сульфатної кислоти:

$$\mathbf{2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3}$$

Також SO_3 утворюється при термічному розкладі сульфатів металів:

$$\boldsymbol{PbSO_4 \xrightarrow{900–1100°C} PbO + SO_3},$$

або дисульфатів:

$$\boldsymbol{BaS_2O_7 \xrightarrow{160–320°C} BaSO_4 + SO_3}.$$

При цьому сульфур(VI) оксид частково дисоціює на SO_2 й O_2.

У лабораторії чистий SO_3 отримують пропускаючи його над P_2O_5. Продукт, що утворюється $P_2O_5 \cdot SO_3$ при нагріванні виділяє чистий SO_3.

Структурові особливості модифікацій SO_3 обумовлюють різноманіття їх фізичних властивостей й хімічної активності.

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

$$\boldsymbol{2SO_3 + C \rightarrow 2SO_2 + CO_2},$$

$$\boldsymbol{SO_3 + CO \xrightarrow{t>500°C} SO_2 + CO_2}.$$

Сульфідами металів відновлюється до SO_2 або вільної сірки.

Особливості взаємодії з гідроген галогенідами пов'язані з посиленним відновних властивостей у низці HCl–HBr–HI. Окисні властивості SO_3 посилюються зі зростанням температури. При нагріванні сульфур(VI) оксид з газоподібним гідроген хлоридом утворює хлоросульфатну кислоту. При подальшому зростанні температури відбувається відновнення до SO_2 й утворення вільного хлору. При взаємодії з гідроген бромідом сульфур(VI) оксид вже при 0°C відновлюється до сульфур(IV) оксиду:

$$\boldsymbol{2SO_3 + 2HBr \rightarrow SO_2 + Br_2 + H_2SO_4}.$$

У рідкому HI за –51°C миттєво утворюється I_2, а SO_3 відновлюється до H_2S.

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

$$\boldsymbol{SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4}.$$

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 ($Se_4O_{12}^{8-}$).

SeO_3 отримують дегідратацією селенатної кислоти за 150°С за допомогою фосфор(V) оксиду, з подальшою відгоном SeO_3у вакуумі, або дією SO_3 на селенати:

$$Na_2SeO_3 + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + SeO_3,$$

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

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

$$H_6TeO_6 \rightarrow TeO_3 + 3H_2O.$$

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 слабіше 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:

$$H_2SeO_3 + H_2O_{2\ (конц.)} \rightarrow H_2SeO_4 + H_2O,$$

$$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O \rightarrow 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2KMn(NO_3)_2;$$

А також окиснення простих речовин сильними окисниками:

$$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O \rightarrow 5H_6TeO_6 + 3Cl_2,$$

або за реакціями обміну:

$$BaTeO_4 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow H_6TeO_6 + BaSO_4.$$

H_2SO_4 – сульфатна або сірчана кислота – важка маслоподібна рідина, що замерзає за 10,4ºС. 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 ($\varepsilon_{100°C} = 100$), тому власна дисоціація сульфатної кислоти значна вища ніж у води:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2SO_4^+ + HSO_4^- \qquad K = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$$

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

У водних розчинах сульфатна кислота є сильною двохосновною ($K_1 = 1 \cdot 10^3$; $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$). При охолоджені 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 струмінем 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 розведеній 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:

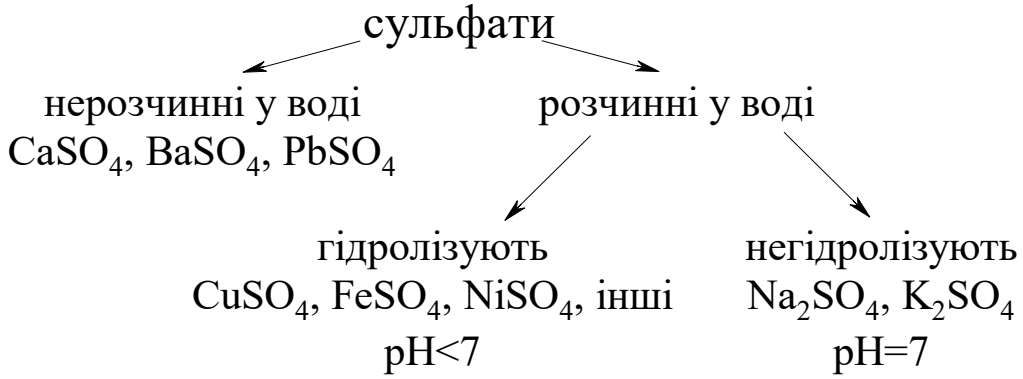


Схема 2.4 – Відношення сульфатів металів до води.

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:

$$2NaHSO_4 \xrightarrow{t^\circ C} Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

При більш сильному нагріванні відбуваться відщеплення SO_3:

$$Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2S_2O_7 + SO_3.$$

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 відновнення в залежності від умов реакції може бути SO_2 (у надлишку H_2SO_4), H_2S, S, $S_2O_3^{2-}$, політіонати (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 ($t_{плав.}$ = 62,4ºС). 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 ($K_1 = 1\cdot10^3$; $K_2 = 2{,}19\cdot10^{-2}$). 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 ($K_1 = 2\cdot10^{-8}$; $K_2 = 5{,}5\cdot10^{-11}$), 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:

$$2Au + 6H_2SeO_4 \rightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 2H_2O.$$

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 відновнення селенатної й телуратної кислот є прості речовини.

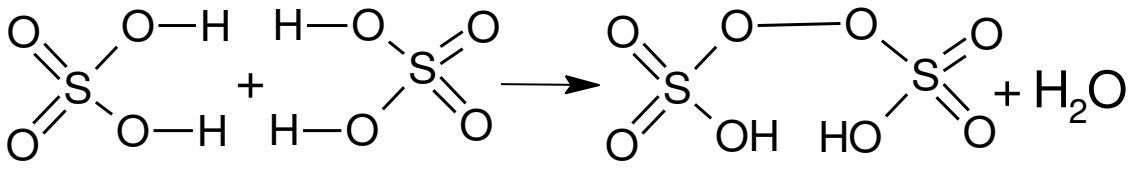
У низці SO_4^{2-} – SeO_4^{2-} – $H_5TeO_6^-$ спостерігається аномалія в послідовності зміни термодинамічної стабільності: H_2SeO_4 й селенати термодинамічно меньш стабільні й більш сильні окисники, ніж відповідні сполуки Сульфуру(VI) й Телуру(VI).

2.7 Оксигенвмісні полікислоти Сульфуру

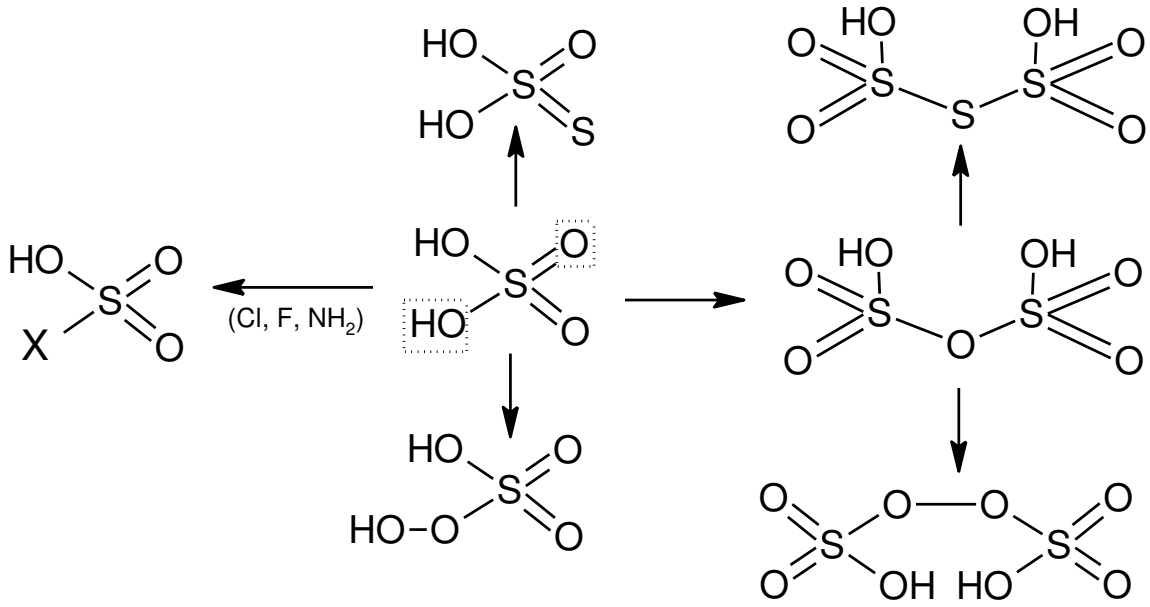
Подібно до сульфур(VI) оксиду, сульфат-іони також можуть утворювати полімерні структури, що побудовані з тетраедричних структурних одиниць SO_4. При дегідратації сульфатної кислоти або при насичені водного розчину кислоти сульфур(VI) оксидом:

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7.$$

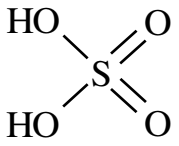
Два тетраедри SO_4^{2-} пов'язані загальним атомом Оксигену у вершинах тетраедру в дисульфатну кислоту $H_2S_2O_7$:

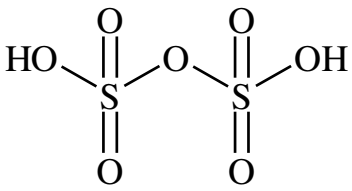


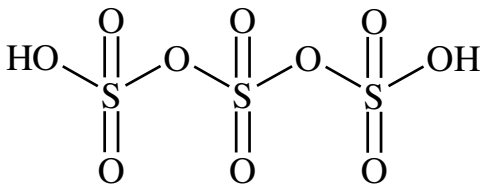
Більшість оксокислот Сульфуру(VI) генетично зручно розглядати як результат заміщення Оксигена або гідроксогруп на ізоелектричні частки.



При заміщені 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.







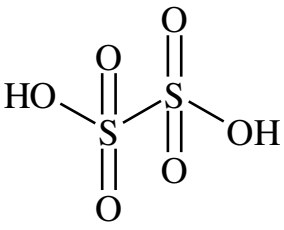
H_2SO_4 сульфатна кислота

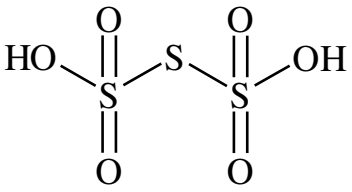
$H_2S_2O_7$ дисульфатна кислота

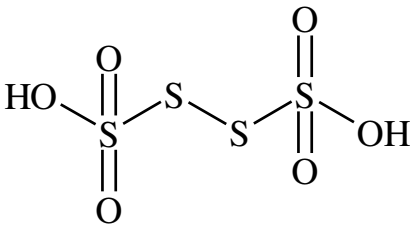
$H_2S_3O_{10}$ трисульфатна кислота

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.







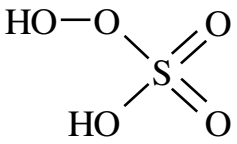
$H_2S_2O_6$ дітіонатна кислота

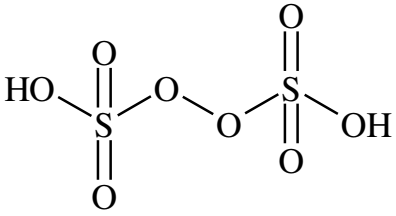
$H_2S_3O_6$ тритіонатна кислота

$H_2S_4O_6$ тетратіонатна кислота

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

Роль місточка, що поєднує структурні одиниці, може також відігравати пероксид-радикал $\mathbf{O}_2^{2-}$.





H_2SO_5 пероксосульфатна кислота

$H_2S_2O_8$ пероксодисульфатна кислота

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

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2,$$

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Пероксосульфати дуже сильні окисники.

$H_2S_2O_3$– тіосульфат на кислота, є сильною ($K_2 = 2\cdot10^{-2}$) але нестійкою за кімнатної температури, розкладається одразу при утворенні:

$$Na_2SO_3S + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_3S + Na_2SO_4,$$

$$H_2SO_3S \rightarrow H_2O + SO_2 + S.$$

Вільна тіосульфатна кислота отримана при низькотемпереатурній взаємодії гідроген сульфіду й хлорсульфонової кислоти:

$$H_2SO_3Cl + H_2S \rightarrow H_2SO_3S + HCl.$$

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

$$2HS^- + HSO_3^- \rightarrow 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O.$$

Або при нагріванні розчину Na_2SO_3S с порошком сірки:

$$Na_2SO_3 + S^0 \underset{\approx 100^\circ C}{\overset{H_2O}{\rightarrow}} Na_2S_2O_3.$$

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

$$2CaS_2 + 3O_2 \rightarrow 2CaS_2O_3,$$

$$2Na_2S_5 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2S_2O_3 + 3S.$$

За будовою тіосульфат-іон близький до іона SO_4^{2-}: тетраедр (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 Сульфуру 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:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl;$$

$$Na_2S_2O_3 + 2I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

натрій тетратіонат

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

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}.$$

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

$$2H_2SO_4 + 2\vec{e} \rightarrow H_2S_2O_8 + 2H^+,$$

а пероксосульфати – анодним окисненням сульфатів:

$$KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_8 + H_2.$$

Реакція взаємодії пероксодисульфатної кислоти з водою використовують для отримання пероксиду:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Солі пероксодисульфатної кислоти – сильні окисники:

$$S_2O_8^{2-} + 2\vec{e} + 2H^+ \rightarrow 2HSO_4^{2-}, \qquad E^0 = 2{,}123 \text{ В}$$

$$S_2O_8^{2-} + 2\vec{e} \rightarrow 2SO_4^{2-}, \qquad E^0 = 1{,}961 \text{ В}$$

$$K_2S_2O_8 + 2MnSO_4 + 8H_2O \xrightarrow{[Ag^+]} 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 4K_2SO_4,$$

$$K_2S_2O_8 + 2AgNO_3 + 4KOH \xrightarrow{90°C} 2K_2SO_4 + 2AgO + 2KNO_3 + 2H_2O,$$

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

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

$$HOOH + ClSO_2(OH) \rightarrow HOOSO_2(OH) + HCl;$$

А також дією концентрованої сульфатної кислоти на пероксодисульфати:

$$K_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{[H_2SO_4]} 2H_2SO_5 + 2K_2SO_4.$$

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

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2.$$

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

2.8 Аналітичні (якісні) реакції на іони р-елементів VI-А 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, опалісцування
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 відбілюючи 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 – бертолідов? 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 самородную сірку? До складу яких мінералів входить Сульфур? Чи зустрічаються на Землі газоподібні сполуки Сульфуру?
17. Поясніть хімічний зв’язок у молекулі гідроген сульфіду 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 сульфіду?
18. Для лабораторних цілей гідроген сульфід отримують дією сульфатної або хлоридної кислоти на ферум(II) сульфід . Напишіть рівняння відповідних реакції. 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 сульфіди 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 сульфіди купруму(II) та плюмбуму(II) – ні? Відповідь мотивуєте та напишіть рівняння реакцій.
22. В який бік зміститься хімічна рівновага в реакції

$$2SO_{2\,(газ)} + O_{2\,(газ)} \rightleftharpoons 2SO_{3\,(газ)} + Q,$$

при: а) охолодженні системи; б) збільшенні тиску у системі; в) збільшені 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, NH_3, H_2S 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 H_2SO_4, H_2SO_3S, H_2SO_3, $H_2SO_3(O_2)$. Як впливає на стійкість заміна в тетраедричному іоні SO_4^{2-} атома Оксигену на атом Сульфуру або пероксогрупу?
30. Складіть графічні формули та дайте назви сполукам таких рядів:

$$H_2SO_4 - H_2S_2O_7 - H_2S_3O_{10}$$
$$H_2S_2O_6 - H_2S_3O_6 - H_2S_4O_6$$
$$H_2SO_4 - H_2SO_5 - H_2S_2O_8$$

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.

1. Na_2SO_5, $Na_2S_2O_5$;
2. $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_4O_6$;
3. FeS_2, H_2S;
4. $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3;
5. $Na_2S_2O_7$, $Na_2S_2O_5$;
6. $Na_2S_2O_8$, Na_2SO_4;
7. $H_2S_2O_7$, $Na_2S_2O_6$;
8. $Na_2S_4O_6$, $Na_2S_2O_4$;
9. H_2SO_5, $H_2S_2O_8$;
10. Сульфітна кислота, $Na_2S_2O_3$;
11. Тіосульфатна кислота, Na_2SO_3
12. Дитіонатна кислота, $H_2S_2O_8$

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

13. SO_2, K_2SO_3;
14. $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3;
15. K_2S, H_2S;
16. $(NH_4)_2SO_4$, SO_3;
17. K_2SeO_3, H_2SeO_3;
18. H_2O_2, K_2O_2;
19. H_2Te, K_2Te;
20. SO_2Cl_2, $(NH_4)_2S$;
21. Na_2SO_3, $NaHSO_3$;
22. $FeSO_4$, Na_2SO_4;
23. H_2SO_3, $NaHSO_3$;
24. $CuSO_4$, $SOCl_2$;

В завданнях закінчіть рівняння реакцій:

1. $O_3 + SO_2 \rightarrow$
2. $O_3 + KI + H_2O \rightarrow$
3. $O_3 + Ag + H_2SO_4 \rightarrow$
4. $O_3 + CrCl_3 + KOH \rightarrow$
5. $O_3 + NO_2 \rightarrow$
6. $O_3 + SO_2 + H2O \rightarrow$
7. $H_2O_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$
8. $O_3 + MnO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4$
9. $H_2O_2 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow$
10. $H_2O_2 + KCrO_2 + KOH \rightarrow$
11. $H_2O_2 + MgI_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
12. $H_2O_2 + PbS \rightarrow$
13. $P_2O_5 + K_2O \rightarrow$
14. $P_2S_3 + Na_2S \rightarrow$
15. $SO_2 + H_2S \rightarrow$
16. $H_2S + K_2S \rightarrow$
17. $BaO_2 + HCl \rightarrow$
18. $CS_2 + Na_2S \rightarrow$
19. $NaBr + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
20. $H_2S + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$
21. $Cu + H_2SO_{4\,(розв..)} \rightarrow$
22. $SO_2Cl_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$
23. $Cu + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
24. $SO_3^{2-} + MnO_4^- + OH^- \rightarrow$
25. $Na_2SO_3 + S \rightarrow$
26. $KMnO_4 + SO_2 + H_2O$
27. $K_2Se + NaBiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
28. $S_2O_3^{2-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$
29. $MnO_4^- + H_2S + H^+ \rightarrow$
30. $Na_2S + KMnO_4 + HCl \rightarrow$
31. $H_2S + SO_2 \rightarrow$
32. $Po + HNO_{3\,(розв.)} \rightarrow$
33. $H_2S + KClO \rightarrow$
34. $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow$
35. $Cr_2O_7^{2-} + SO_2 + H_2O \rightarrow$
36. $(NH_4)_2S_2O_8 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow$
37. $MnO_4^- + SO_2 + H_2O \rightarrow$
38. $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_{4\,(розв.)} \rightarrow$
39. $Na_2S + P_2S_3 \rightarrow$
40. $NaHS + H_2O \rightarrow$
41. $Na_2S + Al_2S_3 \rightarrow$
42. $NaHSO_3 + H_2O \rightarrow$
43. $Na_2SO_4 + H_2O \rightarrow$
44. $Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
45. $Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$
46. $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow$
47. $H_2O_2 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$
48. $S_2O_8^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow$

49. $SnS_2 + K_2S \rightarrow$
50. $Ag + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
51. $FeS_2 + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow$
52. 45. $H_2SeO_4 + Au \rightarrow$
53. $SO_2 + Zn + HCl \rightarrow$
54. $SOCl_2 + NaOH \rightarrow$
55. $Fe^{3+} + S^{2-} \rightarrow$
56. $Al + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
57. $Fe + H_2SO_{4\,(розв.)} \rightarrow$
58. $Al + H_2SO_{4\,(розв.)} \rightarrow$
59. $Fe + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
60. $H_2O_2 + CrCl_3 + KOH \rightarrow$
61. $H_2S_2 + O_2 \rightarrow$
62. $H_2O_2 + As_2S_3 + NH_4OH \rightarrow$
63. $Na_2S_2 + SnS \rightarrow$
64. $Al_2S_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$
65. $PbO_2 + HCl_{\,(конц.)} \rightarrow$
66. $Na_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
67. $BaO_2 + H_2SO_{4\,(розв.)} \rightarrow$
68. $H_2S_2 + O_2 \rightarrow$
69. $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
70. $Bi + H_2SO_{4\,(розв.)} \rightarrow$
71. $Na_2S_2O_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
72. $Bi + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
73. $Fe + H_2SO_{4\,(розв.)} \rightarrow$
74. $H_2SO_{4\,(конц.)} + Zn \rightarrow$
75. $Fe + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
76. $H_2SO_{4\,(конц.)} + Ag \rightarrow$
77. $H_2SO_{4\,(конц.)} + NaBr \rightarrow$
78. $S + NaOH \xrightarrow{t^\circ}$
79. $H_2SO_{4\,(конц.)} + NaI \rightarrow$
80. $SOF_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$
81. $COCl_2 + CaO \rightarrow$
82. $Ca + H_2SO_{4\,(розв.)} \rightarrow$
83. $Na_2SO_3S + Cl_{2\,(надлишок)} + H_2O \rightarrow$
84. $Ca + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$
85. $K_2S_2O_8 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O \xrightarrow{pH<7}$
86. $SO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

В завданнях 61 – 68 вкажіть, як якісно можна розпізнати солі в пробірках:

61. $Na_2S_2O_8$, Na_2S;
62. Na_2SO_3, Na_2SO_4;
63. $Na_2S_2O_3$, Na_2S;
64. Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$;
65. Na_2SO_3, $NaHSO_3$;
66. Na_2SO_5, $Na_2S_2O_3$;
67. $Na_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_3$;
68. Na_2SO_3, Na_2S;

В завданнях 69 – 73 напишіть якісні реакції на іони:

69. S^{2-} 70. SO_3^{2-} 71. SO_4^{2-} 72. $S_2O_3^{2-}$ 73. H_2O_2

В завданнях 74 – 77 порівняти здатність до гідролізу солей, вкажіть реакцію середовища в розчинах цих солей:

74. K_2S і KHS
75. K_2SO_3 і $KHSO_3$
76. K_2S і K_2Te
77. K_2SO_3 і K_2TeO_3

Напишіть рівняння реакцій, що відповідають перетворенням:

1. $H_2S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow As_2S_3$
2. $S \rightarrow H_2S \rightarrow (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2S_n \rightarrow H_2S \rightarrow S$
3. $H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \rightarrow Ca(HSO_4) \rightarrow CaSO_4$

4. $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow CaSO_3 \rightarrow CaCl_2$
5. $S \rightarrow ZnS \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4$
6. $ZnS \rightarrow SO_2 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$
7. $Zn \rightarrow ZnS \rightarrow H_2S \rightarrow Na_2S \rightarrow ZnS$
8. $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow ZnS$
9. $Se \rightarrow SeO_2 \rightarrow SeO_3 \rightarrow H_2SeO_4 \rightarrow Au_2(SeO_4)_3$
10. $Te \rightarrow K_2Te \rightarrow H_2Te \rightarrow H_6TeO_6$
11. $S \rightarrow SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_2O_6$
12. $FeS_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2$
13. $SOCl_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4$
14. Сірка → гідроген сульфід → калій сульфід → купрум(II) сульфід;
15. сірка → натрій сульфід → гідроген сульфід → калій сульфід → плюмбум(II) сульфід;
16. Сірка → ферум(II) сульфід → гідроген сульфід → натрій гідрогенсульфід → натрій сульфід → сірка;
17. Сірка → сульфур(IV) оксид → сульфур(VI) оксид → сульфатна кислота → натрій сульфат;
18. Сірка → гідроген сульфід → сульфур(IV) оксид → сульфур(VI) оксид → → сульфатна кислота;
19. Цинк сульфід → сульфур(IV) оксид → натрій сульфіт → плюмбум(II) сульфіт;
20. Сірка → магній сульфід→ сульфур(IV) оксид → калій сульфіт → калій сульфат → плюмбум(II) сульфат;
21. Сірка → сульфур(VI) оксид → сульфатна кислота → сульфур(IV) оксид → натрій сульфіт;
22. Ферум(II) дисульфід → сульфур(IV) оксид → сульфур(VI) оксид → купрум(II) сульфат → цинк сульфат;
23. Гідроген сульфід → сірчистий газ → сірчаний ангідрид → сульфатна кислота → 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 з10 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:

$$O_3 + H_2O = O_2 + H_2O_2$$

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 ºС, 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. Визначить формули кристаллогидратов.
8. Яка маса алюмінію може бути окислена 100 мл H_2O у лужному розчині? Який об’єм водню (40ºС; 105 кПа) виділиться під час цьому?
9. Який об’єм пергідролю (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 (5ºС; 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 пергідроля (30%-ий розчин гідроген пероксиду) необхідна для отримання кисню), достатнього для випалювання сірки масою 8 г?
13. Концентрація насиченого водного розчину гідроген сульфіду за 20ºС приблизно дорівнює 0,1 М. Обчисліть ступінь дисоціації H_2S у цьому розчині за першою та другою стадіями та pH 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 сульфіду утворюється у результаті взаємодії 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 (ρ = 1,28 г/мл). Яким став якісний і кількісний склад розчину лугу?
18. Через неповне окислення SO_2 в SO_2 гази, які виходять з контактного апарату, містять 0,5% SO_2 Який об’єм газів (н.у.) і який об’єм 32% розчину NaOH (ρ = 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 сульфіду, що необхідна для випалу, для того щоб отримати 11,2 $м^3$ сульфур(IV) оксиду.
22. За взаємодії деякого метлу масою 6,9 г з сіркою утворилося 11,7 г сульфіду, в якому метал є одновалентним. Визначить який це метал.
23. Яка маса купрум(II) сульфіду утвориться при проходженні 2,28 л (н.у.) сірководню крізь15%-ий розчин купрум(II) сульфату об’ємом 300 мл (ρ = 1,12 г/мл).
24. Визначити масу SO_2, який отримано при випалі 400 г технічного цинк сульфіду, 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 КОН необхідно для нейтралізації продуктів гідролізу 5,4 г SO_2Cl_2?
27. Визначите об'єм H_2S (7°С, 96 кПа), який прореагує з 400 мл 5% розчину $KMnO_4$ (ρ=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 відновнення 0,9 л розчину I_2 біло витрачено 1,4 л H_2S, виміряного за 17°С 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 сульфіду, 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 $K_2Cr_2O_7$ (ρ = 1,03 г/мл).
32. Скільки мілілітрів розчину $K_2Cr_2O_7$ з молярною концентрацією 0,5 моль/л необхідно для окиснення у сульфатнокислому розчині 50 мл розчину сульфітної кислоти, що містить 8% SO_2 (ρ = 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 концентрацією0,02 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 грамі селітри KNO_3 необхідно розкласти нагріванням для того, що заповнити киснем сосуд ємністю 5 л за 23°С та 102 кПа?
38. Яку масу бертолетової солі, що містить 7% домішок, необхідно використати для отримання 30 л кисню за –7°С та 95 кПа
39. Який об’єм 96%-го розчину H_2SO_4 (ρ = 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? (ДР = $9{,}8\cdot10^{-16}$).
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 сульфідної кислоти, який може відновити 200 мл 0,01 н. розчину калій хлорату у сірчанокислому 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°С, Р = 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) $\mathbf{N^0}$ б) $\mathbf{N^{+5}}$ в) $\mathbf{N^{-3}}$	 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) нормальному; б) збудженому	 а) $\mathbf{N^0}$ ($2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$) б) $\mathbf{N^{+1}}$ ($2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$)
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 (еВ); б) енергія спорідненості до електрона (еВ); в) електронегативність (шкала Полінга)	 а) 14,53 б) –0,21 в) 3,07
8.	Природні ізотопи (мас.%)	$\mathbf{^{14}N}$ – 99,64 $\mathbf{^{15}N}$ – 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:

N^{+5} – $1s^2$ (2 електрони);

P^{+5} – $2s^2\ 2p^6$ (8 електронів)

As^{+5} , Sb^{+5} , Bi^{+5} - $ns^2\ np^6\ nd^{10}$ (18 електронів),

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 $ns^1np^3nd^1$ з п'ятьма неспареними парами електронів. У Нітрогена $2s^2$-електронна пара не може брати участі в такому збуджені, оскільки різниця в енергії *2s*- та найближчою за енергією *3s*-орбіталлю 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 $3{,}87\cdot10^{15}$ т.

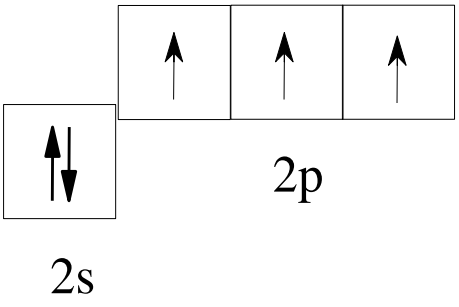
Вміст Нітрогену в земній корі становить приблизно $(0{,}7\text{-}1{,}5)\cdot10^{15}$ т (в гумусі – близько $6\cdot10^{10}$ т), а в мантії Землі – $1{,}3\cdot10^{16}$ т. Таке співвідношення мас дає можливість припустити, що головним джерелом азоту є верхня частина мантії, звідки він надходить в інші оболонки Землі через виверження вулканів .

Маса розчиненого в гідросфері Нітрогену становить близько $2\cdot10^{13}$ т, враховуючи, що одночасно відбуваються процеси розчинення атмосфери у воді та виділення Нітрогену в атмосферу. Крім того приблизно $7\cdot10^{11}$ т Нітрогену наявні в гідросфері у вигляді різноманітних сполук .

3.3 Азот

Азот («азотікон» – безжиттевий) – безбарвний газ, який складається з молекул N_2. Він є складовою частиною повітря. Температури плавлення азоту (–210,0° С) і кипіння (–195,8° С) 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).

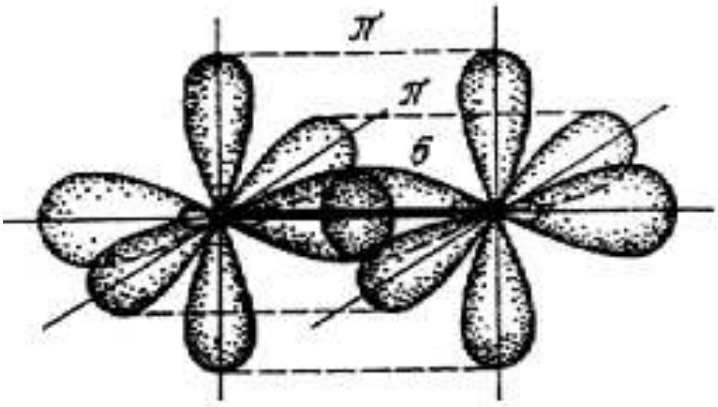


Рисунок 3.1. Будова молекули N_2

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:

$$2NH_3 + 3Br_2 \rightarrow N_2 + 6HBr$$

$$2NH_4^+ + 3MnO_2 \rightarrow N_2 + 2MnO + 2Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + H_2O$$

2) термічним розкладом азидів отримують азот особливої чистоти:

$$2NaN_3 \xrightarrow{t^\uparrow} 3N_2 + Na$$

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

$$2NH_3 + 3CuO \rightarrow N_2 + 3Cu + 3H_3O$$

4) каталітичним розкладом аміаку:

$$2NH_3 \xrightarrow{kat} N_2 + 3H_2$$

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

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t\uparrow} N_2 + 2H_2O$$

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°С.)

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 аргони 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	$M^{n+}(NO_3)_n$ нітрати	
+4	NO_2 нітроген(IV) оксид			
+3	N_2O_3 нітроген(III) оксид	HNO_2 нітритна кислота	$M^{n+}(NO_2)_n$ нітрити	NOCl нітрозил хлорид
+2	NO нітроген(II) оксид	$[FeNO(H_2O)_5]SO_4$ пентаакванітрозилферум(II) сульфат		
+1	N_2O нітроген (I) оксид			
0	N_2 азот (динітроген)			
-1/3 (-3; +5)	HN_3 азидна кислота	$M^{n+}(N_3)_n$ азиди		
-1	NH_2OH	$[NH_3OH]OH$	$[NH_3OH]Cl$	$[NH_3OH]_2SO_4$

	гідроксиламін	гідроксиламоній гідроксид	гідроксиламоній хлорид	гідроксиламоній сульфат
-2	N_2H_4 гідразин	$[N_2H_6](OH)_2$ гідразоній гідроксид	$[N_2H_6]Cl_2$ гідразоній хлорид	$[N_2H_6]SO_4$ гідразоній сульфат
-3	NH_3 аміак	NH_4OH амоній гідроксид	NH_4Cl амоній хлорид	$(NH_4)_2SO_4$ 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_{NH} = 0,01 нм, ∟HNH = 107,3º) (рис. 2). Згідно з теорією валентних зв'язків це відповідає sp^3-гібридізації орбіталей атома Нітрогену. Три з чотирьох sp^3-гібидних орбіталей беруть участь в утворені трьох σ-зв'язків N—H, а четверту орбіталі займає неподілена пара електронів.

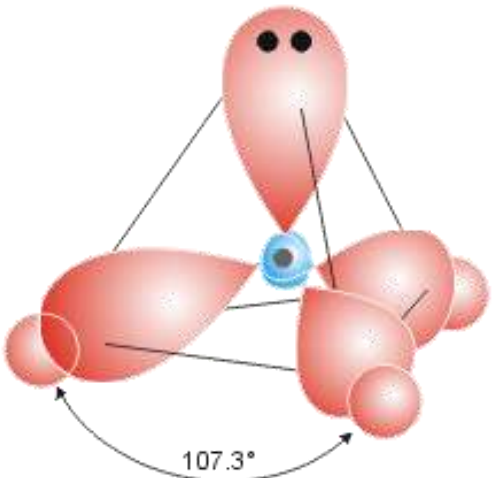


Рисунок 3.1. Будова молекули NH_3

Оскільки незв'язуюча двохелектронна хмара чітко зорієнтована у просторі, молекула NH_3 – різко виражений донор пари електронів і має дуже високу полярність (μ = 0,49 Кл·м). Полярність зв'язку N—H зумовлює наявність між молекулами аміаку водневого зв'язку. Тому температури плавлення (–77,8ºС) та кипіння (–33,4ºС) достатньої великі.

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

$$2NH_4Cl_{(тв.)} + Ca(OH)_{2\,(тв.)} \rightarrow CaCl_{2\,(тв.)} + 2H_2O_{(газ)} + 2NH_{3\,(газ)}$$

У промисловості аміак отримують синтезом з простих речовин:

$$N_{2\,(газ)} + 3H_{2\,(газ)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(газ)}$$

Цей процес проводять при тиску 10^7 – 10^8 Па та підвищеній температурі 450-500ºС. Для збільшення швидкості реакції застосовують каталізатор – губчате залізо з додаванням активаторів Al_2O_3, K_2O, тощо. Вихід готового продукту в середньому складає 30%. Отриманий аміак виділяють охолодженням, а водень та азот, що не прореагували, повертають до вихідних сполук.

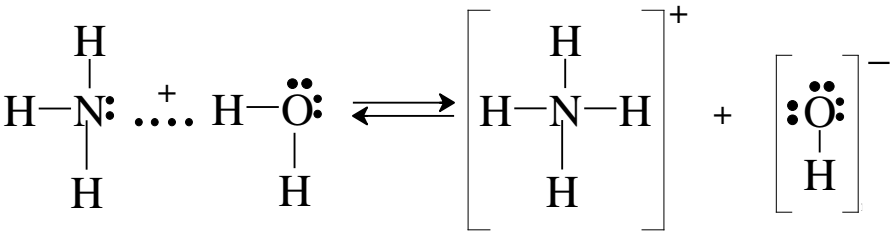
Аміак легко зріджується при охолодженні та підвищенні тиску. Рідкий аміак має властивості, багато в чому спільні з властивостями води. Молекули в рідкому аміаку пов'язані між собою водневими зв'язками, і тому його температура кипіння виявляється вищою, ніж можна було б очікувати. Аміак, як і вода, є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

Подібно до води, рідкий аміак самоіонізується:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \qquad K_д = 2\cdot10^{-33}$$

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 20ºС 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 льюісової основи, приєднуючи протон від молекул води з утворенням іона амонію NH_4^+.



Наявність гідроксид-іонів надає аміачному розчину слабких лужних властивостей. Але, як випливає зі значення константи основності $K = 1{,}8\cdot10^{-5}$, реакція перебігає частково.

Доволі добре аміак взаємодіє з протоном, утворюючи іон амонію:

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons [NH_4]^+$$

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

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4$$

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:

$$NH_4Cl\ (тверд.) \xrightarrow{t^\uparrow} NH_3\ (газ) + HCl\ (газ)$$

$$(NH_4)_2CO_3\ (тверд.) \xrightarrow{t^\uparrow} 2NH_3\ (газ) + CO_2\ (газ)\ H_2O\ (газ)$$

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

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\uparrow} N_2 + 2H_2O$$

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^\uparrow} N_2O + 2H_2O$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\uparrow} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

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:

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+.$$

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:

$$NH_4NO_2 \rightarrow NH_4^+ + NO_2^-$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

$$NO_2^- + HOH \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$$

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

$$К_д\ (NH_4OH) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$$

$$К_д\ (HNO_2) = 4 \cdot 10^{-4}$$

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 аміди та іміди:

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

натрій амід

$$2Na + NH_3 \rightarrow Na_2NH + H_2$$

натрій імід

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

$$2NH_{3\,(газ)} + 3Cl_{2\,(газ)} \rightarrow N_{2\,(газ)} + 6HCl_{(газ)}$$

У надлишку аміаку в цій реакції утворюється NH_4Cl.

Аміак відновлює оксиди металів:

$$3CuO_{(тв.)} + 2NH_{3\,(газ)} \rightarrow 3Cu_{(тв.)} + N_{2\,(газ)} + 3H_2O_{(газ)}$$

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

$$4NH_{3\,(газ)} + 3O_{2\,(газ)} \rightarrow 2N_{2\,(газ)} + 6H_2O_{(газ)}$$

За наявності нагрітого платинового каталізатора буде проходити наступна реакція:

$$4NH_{3\,(газ)} + 5O_{2\,(газ)} \xrightarrow{Pt} 4NO_{2\,(газ)} + 6H_2O_{(газ)}$$

Цю реакцію використовують у виробництві нітратної кислоти.

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

$$NiSO_4 + 6NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O;$$
$$CuSO_4 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O.$$

3.3.3 Нітриди

Нітриди – це сполуки Нітрогену з більш електропозитивними елементами, металами й неметалами. Нітриди можна поділити залежно від характеру зв'язку M—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:

$$3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$$
$$2B + N_2 \rightarrow 2BN$$

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:

$$Mg_3N_2 + 6HOH \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

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:

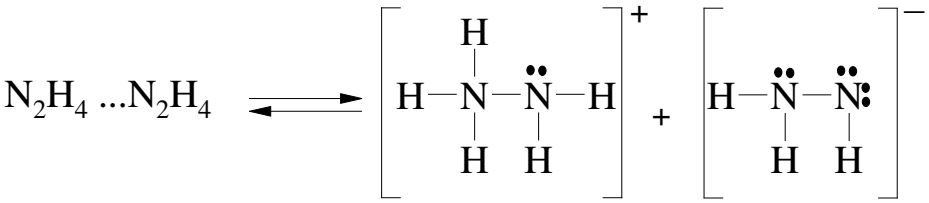
$$NCl_3 + 3H_2O \rightarrow 3HClO + NH_3$$

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.

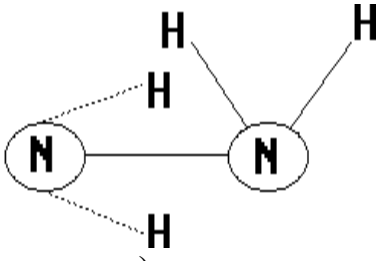
З нітридів найбільше практичне значення має гідроген нітрид NH_3 – аміак.

3.3.4 Гідразин. Солі гідразонію

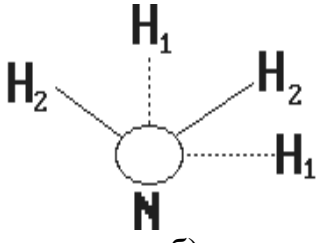
Чистий гідразин являє собою паруючу на повітрі рідину з різким запахом, що нагадує аміак. Він дуже гігроскопічний, добре розчиняється у воді, спиртах, амінах та інших полярних розчинниках, нерозчинний у неполярних розчинниках. У рідкому стані гідразин асоційований за рахунок водневого зв'язку. Однак, 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 H–N–H і H–N–N становлять по 108±10°, міжядерні відстані для N–H 104±6 пм і для N–N дорівнює 147±2 пм. Кут повороту групи NH_2 при цис-положенні становить 90-95°.



а)



б)

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

У промисловості гідразин отримують за метод Рашига:

$$2NH_3 + NaClO \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

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

$$NH_2CONH_2 + NaClO + 2NaOH \rightarrow N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl + Na_2CO_3$$

Гідразингідрат – розчин гідразину у воді ($N_2H_4 \cdot H_2O$). 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:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^- \qquad K_д = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + OH^- \qquad K_д = 5 \cdot 10^{-16}$$

При температурах до 50°С швидкість розкладання гідразину невелика, при температурі кипіння вона становить 0,01÷0,1% на добу, а при 250°С 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 pH розчину. Розбавлені розчини гідразину розкладаються відповідно до рівняння:

$$3N_2H_4 \rightarrow 2NH_3 + N_2 + H_2$$

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:

$$4KMnO_4 + 5N_2H_4 + 12HCl \rightarrow 4MnCl_2 + 5N_2 + 4KCl + 16H_2O$$

З галогенами він взаємодіє із спалахування чи вибухом.

Реакція окиснення гідразину хлором

$$N_2H_4 + 2Cl_2 \rightarrow 4HCl + N_2$$

використовується для видалення слідів хлору з концентрованої хлоридної кислоти.

Гідразин окиснюється киснем:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2,$$

і пероксидом водню

$$N_2H_4 + H_2O_{2(ж)} \rightarrow 2H_2O_{(г)} + N_2.$$

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:

$$4AgNO_3 + N_2H_4 \rightarrow 4Ag + N_2 + 4HNO_3.$$

3.3.5 Гідроксиламін

Гідроксиламін NH_2OH – безбарвні кристали з температурою плавлення близько +33ºС. Його структурна формула має вигляд:

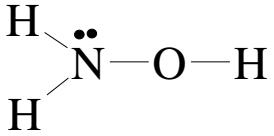
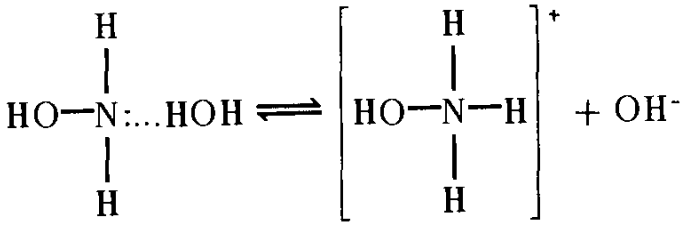


Рисунок 3.4. Будова молекули гідроксиламіну.

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 $[NH_3OH]^+$:

$$NH_2OH + HCl \rightarrow [NH_3OH]Cl$$

$$2NH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow [NH_3OH]_2SO_4$$

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

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

$$2NH_2OH + 2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow 2Ag + N_2 + 2NaNO_3 + 4H_2O.$$

У кислому середовищі гідраксиламін виявляє переважно окисні властивості:

$$NH_2OH + SnCl_2 + 3HCl \rightarrow NH_4Cl + SnCl_4 + H_2O.$$

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:

$$ZnCl_2 + 4N_2H_4 \rightarrow [Zn(N_2H_4)_4]Cl_2$$

$$Co(NO_3)_2 + 4NH_2OH \rightarrow [Co(NH_2OH)_4](NO_3)_2$$

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 поляризовність молекул;
- збільшуються основні властивості;
- зменшуються відновні властивості (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 ($t_{плавлення}$ = –80ºC, $t_{кипіння}$ = –37ºC). Дуже легко вибухає з значною силою, однак водні розчини є вибухобезпечні. Молекула **HNN_2** має наступну будову:

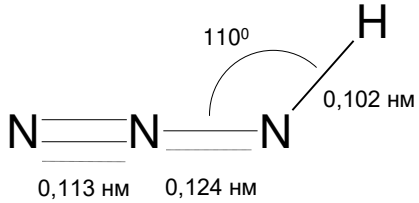


Рисунок 3.5. Будова молекули азидної кислоти.

Водний розчин азидної кислоти є слабким електролітом з константою дисоціації $K_д = 2 \cdot 10^{-5}$. 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).

$$2HN_3 \rightarrow H_2 + 3N_2 + 142 \text{ ккал}$$

Є декілька способів отримання азидної кислоти, а саме:

1) взаємодія гідразину з нітритною кислотою:

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HNN_2 + 2H_2O$$

2) дія сульфатної кислоти на натрій азид:

$$2NaN_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNN_2 + Na_2SO_4$$

Іон NN_2^- окисник. За окисними властивостями HN_3 подібна до нітратної кислоти:

$$3Cu + 8\overset{+5}{H}NO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O + 4H_2O$$

$$Cu + 3\overset{+5}{H}NN_2 \rightarrow Cu(NN_2)_2 + \overset{0}{N}_2 + NH_3$$

Суміш HN_3 та HCl, подібно до царської водки, – сильний окисник, внаслідок утворення хлору:

$$HN_3 + 3HCl \rightarrow NH_4Cl + Cl_2 + N_2$$

$$3HN_3 + 11HCl + 2Au \rightarrow 2H[AuCl_4] + 2NH_4Cl + 3N_2$$

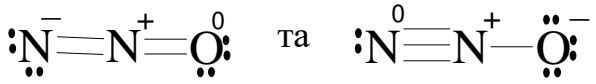
$$2HN_3 + 4HNO_3 \rightarrow N_2 + N_2O + 4NO_2\ 3H_2O$$

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 –89,5ºC, температура плавлення –102,4ºC.

Молекула N_2O має таку будову. Система NNO лінійна, і центральний атом Нітрогену віддає один електрон іншому, переходячи при цьому в конфігурацію $2s^12s^3$ й отримуючи здатність утворювати чотири ковалентних зв'язки. Кінцевий атом Нітрогену має конфігурацію $2s^22s^4$ з двома неспареним електронами й може утворювати лише два ковалентні зв'язки. Електростатична взаємодія додатково зміцнює зв'язок:



N_2O легко отримують нагріванням амоній нітрату:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t=250^\circ C} N_2O + 2H_2O$$

N_2O легко розкладається:

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

N_2O не реагує з водою й належить до індиферентних оксидів.

Суміш N_2O і водню при контакті з полум'ям дає енергійний спалах:

$$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

Ще з більшою силою вибухає суміш N_2O з аміаком:

$$3N_2O + 3NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O.$$

NO – безбарвний газ з температурою кипіння –151,8ºС і температурою плавлення –163ºС. Велика кількість NO утворюється в атмосфері при грозових розрядах, внаслідок роботи двигунів внутрішнього згоряння тощо.

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

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\text{кат}} 4NO + 6H_2O$$

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

$$8HNO_3 + 3Cu \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

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

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

NO миттєво реагує з киснем повітря:

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

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

$$4H_2SO_4 + 4NO + O_2 \rightarrow (NO)(HSO_4) + H_2O$$

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

$$SO_2 + 2NO \rightarrow N_2O + SO_3$$

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

$$FeSO_4 + NO + 5H_2O \rightarrow [Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$$

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

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

$$N_2O_{3\ (розчин)} \rightleftharpoons NO_{(розчин)} + NO_{2\ (розчин)}$$

Зі зростанням температури рівновага зміщується праворуч, у газовій фазі за температури вище 40ºС N_2O_3 практично повністю розкладається.

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

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2,$$

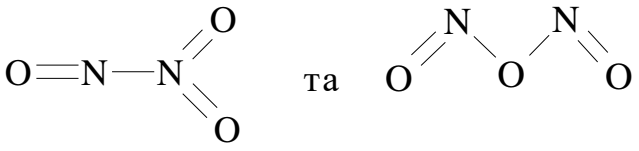
яка дуже швидко розкладається:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

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

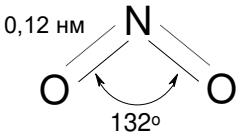
$$N_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2.$$

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:

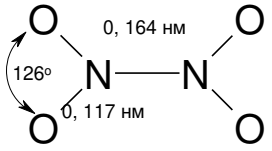


Молекули NO_2 в парі частково димерізовані:

$$2NO_2 \underset{+150^oC}{\overset{-11^oC}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$$

бурий ***безбарвний***

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:

$$4HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O,$$

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

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2PbO + O_2 + 4NO_2.$$

Молекула NO_2 виявляє окисні та відновні властивості:

$NO_2 - \vec{e} \rightarrow NO_2^+$ (нітроній-іон)

$NO_2 + \vec{e} \rightarrow NO_2^-$ (нітрит-іон)

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

$$NO_2 + NO_2 + HOH \rightleftharpoons NO_2OH + HNO_2$$

$$2NO_2 + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O$$

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

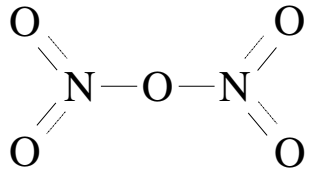
$$2NO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{холод}} HNO_3 + HNO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{гор}} 2HNO_3 + NO$$

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

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

N_2O_5 – біла кристалічна речовина з температурою сублімації +33°С. 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:

$$4AgNO_3 + 2Cl_2 \rightarrow 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$$

$$N_2O_3 + 2O_3 \rightarrow N_2O_5 + 2O_2$$

За кімнатної температури нітроген(V) оксид поступово розкладається:

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

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

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3.$$

Порівняння властивостей оксигенвмісних сполук нітрогену показує, що в ряду

N_2O $\quad$ NO $\quad$ N_2O_3 $\quad$ NO_2 $\quad$ N_2O_5

$\longrightarrow$

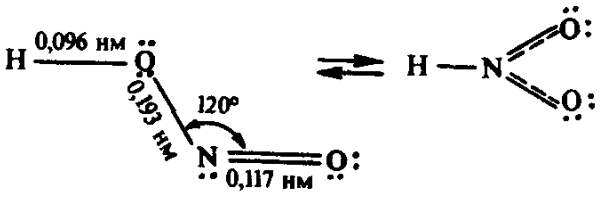
1) збільшуються кислотні властивості;
2) збільшуються окисні властивості;
3) зменшується термічна стійкість.

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:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + Na_2SO_4$$

Нітритна кислота належить до слабких кислот:

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^- \qquad K_д = 4\cdot10^{-4}.$$

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

$$2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

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:

$$NaNO_3 + Pb \xrightarrow{\text{сплавлення}} PbO + NaNO_2$$

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

$$NO_2 + NO + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O.$$

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:

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow 2NO + I_2\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

Нітрити в розчинах поступово окислюються, переходячи у нітрати.

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

$$NaNO_2 \rightarrow Na^+ + NO_2^-$$

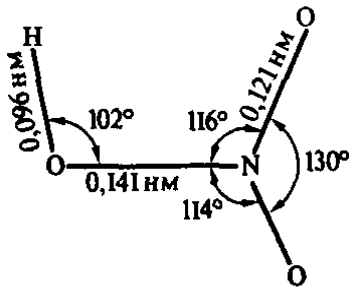
$$NaOH \quad HNO_2$$

$$NO_2^- + HOH \rightleftharpoons HNO_2 + OH^- \qquad pH>7$$
$$NaNO_2 + HOH \rightleftharpoons HNO_2 + NaOH.$$

Нітратна кислота та нітрати

За звичайних умов гідроген тріоксонітрат(V) HNO_3 – безколірна рідина з температурою кипіння +84ºС і температурою плавлення –41,6ºС.

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:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3.$$

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

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

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

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$
$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

У водному розчині молекули HNO_3 дисоціюють на іони гідрогену та пласкі 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:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3\vec{e} \rightarrow NO + 2H_2O,\ E^0 = 0{,}96\ В$$
$$NO_3^- + 2H^+ + 3\vec{e} \rightarrow NO_2 + H_2O,\ E^0 = 0{,}78\ В$$

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, HNO_3 однак легко розчиняються у розведеній.

Нітратна кислота діє практично на усі метали, перетворюючи їх в нітрати, а деякі – на оксиди. Як окисник HNO_3 може відновлюватися до різноманітних продуктів:

$$NO_2 \quad N_2O_3 \quad NO \quad N_2O \quad N_2 \quad NH_4NO_3$$

Зазвичай процес відновлення HNO_3 протікає в декількох паралельних напрямках, у результаті утворюється суміш різноманітних продуктів відновнення. 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 HNO_3 частіше за все утворюється нітроген(IV) оксид. У результаті взаємодії з розведеною HNO_3 з малоактивними металами утворюється нітроген(II) оксид:

$$\boldsymbol{Cu + 4HNO_{3\,(концентрована)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O}$$

$$\boldsymbol{3Cu + 8HNO_{3\,(розведена)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O}$$

У випадку більш активних металів утворюється N_2O:

$$\boldsymbol{2Zn + 6HNO_{3\,(розведена)} \rightarrow 2Zn(NO_3)_2 + N_2O + 3H_2O}$$

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

$$\boldsymbol{8Al + 30HNO_{3\,(дуже\ розведена)} \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O.}$$

При окиснені неметалів концентрована нітратна кислота відновлюється до NO_2, а розведена – до NO.

$$\boldsymbol{S + 6HNO_{3\,(концентрована)} \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O}$$

$$\boldsymbol{3P + 5HNO_{3\,(розведена)} + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO}$$

При кімнатной температурі й під дією сонячного світла HNO_3 повільно розкладається:

$$\boldsymbol{4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2}$$

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 співвідношені 1:3 (за об'ємом) називають ***царською водкою***. Вона утворює нітрозилхлорид та вільний хлор:

$$\boldsymbol{HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O.}$$

Нітрозилхлорид є проміжним продуктом реакції та розкладається:

$$\boldsymbol{2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2.}$$

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

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

У надлишку хлоридної кислоти утворюється відповідна комплексна сполука:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

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:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

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

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 4KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O$$

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

$$NO_3^- + H_2O + 2\vec{e} \rightarrow NO_2^- + OH^-, \; E^0 = -0{,}01 \text{ В}$$

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

$$NaNO_3 + 4Zn + 7NaOH + 6H_2O \rightarrow 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3.$$

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

метали до Mg:	$MetNO_2 + O_2$
Mg – Cu:	$MetO + NO_2 + O_2$
метали після Cu:	$Met + NO_2 + O_2$

Наприклад:

$$2NaNO_3 \xrightarrow{t} 2NaNO_2 + O_2$$
$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CuO + 4NO_2 + O_2$$
$$Hg(NO_3)_2 \xrightarrow{t} Hg + 2NO_2 + O_2$$

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

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$

$NaOH$ HNO_3

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ \qquad \text{pH}<7$$

$$NH_4NO_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + HNO_3$$

3.3.9 Якісні реакції для визначення сполук Нітрогену

NH_4^+

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

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 NH_4OH піднести скляну паличку, змочену концентрованою хлоридною кислотою.

$$NH_4OH + HCl! \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

N_2

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

N_2O

N_2O при високій температурі розкладається на азот і кисень

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2,$$

тому тліюча скіпка спалахує за наявності N_2O.

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:

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

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

$$NO + FeSO_4 + 5H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5NO]SO_4$$

При нагріванні ця сполука розкладається, розчин знебарвлюється.

NO_2^-

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

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O\ ;$$

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

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

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).

$$2NO_2^- + 2H^+ \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

$$N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$$

NO_2

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

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^+ + NO_3^-$$

NO_3^-

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

$$3NO_3^- + 8Al + 21OH^- + 18H_2O \rightarrow 3NH_3 + 8[Al(OH)_6]^{3-}$$

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

$$NO_3^- + Zn + 2HAc \longrightarrow Zn^{2+} + NO_2^- + H_2O + 2Ac^-$$

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:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\uparrow} N_2 + 2H_2O$$

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. Максимальнf 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?

$$3H_{2(г)} + N_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$$

$$NH_{3(г)} + H_2O_{(р)} \rightleftharpoons 2NH_4OH_{(р)}$$

Написати вирази констант рівноваги для кожної системи.

7. В який бік зміститься хімічна рівновага у реакції

$$2NO_{2(г)} \rightleftharpoons O_{2(г)} + 2NO_{(г)} - Q$$

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

8. В який бік зміститься хімічна рівновага у реакції

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)} + Q$$

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 електроні 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 кріогенний 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 гидроксиламіну – в якості відновника металів з оксидів і солей?

Обчисліть тепловий ефект реакції горіння гідразину. Напишіть рівняння реакції гидроксиламіну з аргентум(I) оксидом.

36. Поясніть, як змінюються основні властивості в ряду NH_3-N_2H_4-NH_2OH. 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. Азідоводород 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 солеотворних, 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:
    а) азот,
    б) 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 оцініте, 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 $Zn(NO_3)_2$ 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) $N_{2\,(газ)} + O_{2\,(газ)} \rightleftharpoons 2NO_{(газ)} + \Delta H$
2) $2NO_{2\,(газ)} \rightleftharpoons N_2O_{4\,(газ)} - \Delta H$
3) $2NO_{(газ)} + O_{2\,(газ)} \rightleftharpoons 2NO_{2\,(газ)} - \Delta H$
4) $N_{2\,(газ)} + 3H_{2\,(газ)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(газ)} - \Delta H$

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. $N_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2. $NOBr_3 + H_2O \rightarrow$
3. $NH_2OH + HCl \rightarrow$
4. $Ca(NO_2)_2 + H_2O \rightarrow$
5. $NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
6. $NaN_3 + H_2O \rightarrow$
7. $Pb(NO_3)_2 + KI \rightarrow$
8. $NH_4OH + H_3PO_4 \rightarrow$
9. $Cr(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow$
10. $FeCl_3 + NH_4OH \rightarrow$
11. $NH_4Cl + H_2O \rightarrow$
12. $NO_2 + KOH \rightarrow$
13. $NCl_5 + H_2O \rightarrow$
14. $Zn(NO_3)_2 + NH_4OH_{(надл.)} \rightarrow$
15. $Ca_3N_2 + H_2O \rightarrow$
16. $Zn(NO_3)_2 + NH_4OH_{(нестача)} \rightarrow$
17. $HNO_2 + KOH \rightarrow$
18. $HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

Закінчіть рівняння реакцій, вкажіть окисник і відновник:

1. $HNO_3 + Mg \rightarrow$
2. $NH_3OHCl + H_2O_2 \rightarrow HNO_3 + \ldots$
3. $NH_2OH + I_2 \rightarrow$
4. $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
5. $NH_3 + KBrO \rightarrow$
6. $N_2H_6SO_4 + I_2 + KOH \rightarrow$
7. $N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow$
8. $KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
9. $NO + KMnO_4 \rightarrow$
10. $Zn + KNO_2 + KOH + H_2O \rightarrow$
11. $N_2H_4 + O_2 \rightarrow$
12. $N_2H_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
13. $N_2H_4 + I_2 \rightarrow$
14. $N_2H_4 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
15. $NH_2OH + O_2 \rightarrow$
16. $NH_2OH + K_3[Fe(CN)_6] + KOH \rightarrow$
17. $NH_2OH + NaClO \rightarrow$
18. $NH_2OH + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
19. $N_2H_4 + Zn + NaOH \rightarrow$
20. $NH_2OH + Al + KOH \rightarrow$
21. $NaN_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
22. $KN_3 + H_3PO_4 \rightarrow$
23. $N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow$
24. $HN_3 + H_2O \rightarrow$
25. $HN_3 + Fe \rightarrow$
26. $HN_3 + HI \rightarrow$
27. $HN_3 + HNO_2 \rightarrow$
28. $HN_3 + Pt + HCl \rightarrow$
29. $HNO_2 + Ba \rightarrow$
30. $HNO_2 + HI \rightarrow$
31. $HNO_2 + O_2 \rightarrow$
32. $NaNO_2 + Na_2SeO_4 \rightarrow$
33. $NaNO_2 + NaBrO \rightarrow$
34. $NaNO_2 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$
35. $NaNO_2 + Na_2Te \rightarrow$
36. $NaNO_2 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$
37. $NO + Cl_2 \rightarrow$
38. $NO_2 + F_2 \rightarrow$
39. $NOCl + O_3 \rightarrow$
40. $NaNO_2 + F_2 \rightarrow$
41. $NO + Br_2 \rightarrow$
42. $NOCl + AgF \rightarrow$

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

1. $N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow KNO_3$
2. $CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow CaC_2 \rightarrow CaCN_2 \rightarrow NH_3$
3. $N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow Mg_3N_2$
4. $NH_3 \rightarrow NaNH_2 \rightarrow Na_2NH \rightarrow Na_3N \rightarrow NH_3 \rightarrow N_2$
5. $HNO_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \xrightarrow{+Ca(OH)_2}$
6. $HNO_{3(к)} \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_2 \xrightarrow{+KMnO_4}$
7. $HNO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow KNO_2 \xrightarrow{+KI+H_2SO_4}$
8. $NH_3 \rightarrow N_2H_4 \rightarrow N_2H_6^{2+} \rightarrow N_2$
9. $NH_3 \rightarrow N_2H_4 \rightarrow N_2H_6^{2+} \rightarrow N_2$
10. $HNO_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \xrightarrow{+Ca(OH)_2}$
11. $HNO_{3(к)} \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_2 \xrightarrow{+KMnO_4}$
12. $HNO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow KNO_2 \xrightarrow{+KI+H_2SO_4}$
13. $HNO_3 \rightarrow NO \rightarrow NOCl \rightarrow HNO_2 \rightarrow KNO_2$
14. $NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow KNO_3 \rightarrow KNO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2$
15. Азот → аміак → амоній сульфат → аміак → азот → нітроген(II) оксид;
16. Аміак → азот → магній нітрид → аміак → амоній хлорид → аміак;
17. Азот → аміак → нітроген(II) оксид → нітратна кислота → амоній нітрат;
18. Нітратна кислота → купрум(II) нітрат → нітроген(IV) оксид → калій нітрит → калій нітрат → аміак;
19. Аргентум(I) нітрат → нітратна кислота → амоній нітрат → нітроген(I) оксид;
20. Нітроген(III) оксид → натрій нітрит → натрій нітрат → нітратна кислота → нітроген(IV) оксид → барій нітрат;
21. Нітратна кислота → нітроген(V) оксид → нітратна кислота → 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 20ºС, при якій коефіцієнти розчинності NH_4Cl і $NaNO_2$ рівні 37,2 і 84,5?

3. Які об'єми (н.у.) водню і азоту теоретично необхідні для отримання: а) одного м^3 газоподібного аміаку; б) однієї тонни рідкого аміаку; в) однієї тонни 25% -го розчину NH_3?
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 м^3 газоподібного аміаку; б) однієї тонни рідкого аміаку; в) однієї тонни 25% -го розчину NH_3?
7. Обчисліть енергію Гіббса і константу рівноваги при 25 ºС і 500 ºС реакції:

$$1/2N_{2\,(г)} + 3/2H_{2\,(г)} \rightleftharpoons NH_{3\,(г)}$$

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

8. Обрахуйте масу азоту й водню, які необхідні для синтеза 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 NH_4Cl, що містить 5% домішок, і вапна, містить 10% домішок, будуть потрібні для отримання 10 л 25%-о розчину аміаку (ρ = 910 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, повітрю, 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/дм^3; вихід аміаку становить 20% від теоретично можливого.
12. Обчисліть молярну концентрацію і pH 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 H_2SO_4 і NH_3 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:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Обчисліть все термодинамічні характеристики (ΔH^o, ΔS^o, ΔG^o) 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 порошків 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

$$N_2O_{5\,(тв.)} + H_2O_{(рід.)} \rightleftharpoons 2HNO_{3\,(рід.)} + 19{,}7\ кДж/моль$$

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 розчинені 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 (ρ = 1,22 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 (ρ = 1,15 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:

$$KNO_3 + C + S \rightarrow N_2\uparrow + CO_2\uparrow + K_2S;$$

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

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 (ρ = 1,35 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 (0^0C, 101,3 кПа) та нітратній кислоті з масовою часткою 60 %?
31. Який об'єм нітроген(II) оксиду (t=20ºC, P=100 кПа) можна одержати при реакції 1 л розчину нітратної кислоти з масовою часткою 3 % (ρ = 1,05 г/см^3) з міддю.
32. Який об'єм розчину калій перманганату з масовою часткою 5 % (ρ = 1,05 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 $5{,}1\cdot10^{-4}$. Обчисліть ступінь дисоціації HNO_2 в розчинах з молярною концентрацією 0,1 М, 0,01 М і $1\cdot10^{-3}$ М; обчисліть також pH 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 % (ρ=1 г/см^3). Знайти pH 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 КОН 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=25^0 С та P=120 кПа, можна одержати за взаємодії 100 мл розчину нітратної кислоти з масовою часткою 30 % (ρ=1,15 г/см^3) з міддю.

40. Який об’єм газу при t=250°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=25^0 C та P=100 кПа) з ферум(II) сульфатом у водному розчині?
42. Знайдіть ступінь дисоціації та pH розчину гідроксиламіну з молярною концентрацією 0,1 моль/л. Кд = $1{,}7\cdot10^{-8}$
43. Який об’єм нітроген(IV) оксиду (t = 30ºC, P = 95кПа) можна одержати при реакції 0,5 л розчину нітратної кислоти з масовою часткою 60 % (ρ=1,4 г/см^3) 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 (ρ=1,4 г/см^3) 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 $Ca(OH)_2$ 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% (ρ = 1,3 г/дм^3), щоб одержати розчин з масовою часткою 20%.
52. До 100 мл розчину з масовою часткою нітратної кислоти 80% (ρ = 1,46 г/дм^3) додали 400 мл води. Одержали розчин з ρ = 1,128 г/дм^3. 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 прокалювні 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 розплавленої 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 ***P***	1669	Від грец. «*φως-φορος»* (світлоносний)	15	$3s^2 3p^5$
Арсен ***As***		Від грец. «αρσενικόν», що походить від перського زرنیخ (царник) (золотистий).	33	$4s^2 4p^5$
Стибій ***Sb***		від грец. stibi (назва порошку сурм'яного блиску)	51	$5s^2 5p^5$
Бісмут ***Bi***	1546	Від ново лат. «bismuth», що походит від нім. «*Wismuth» – weiße Masse (*біла маса)	83	$6s^2 6p^5$

Хімічна поведінка елементів характеризується наявністю великої кількості ступеней окиснення (від -3 до +5). Однак, в більшості випадків ці ступені окисення 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 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ і фосфатів $Ca_3(PO_4)_2$. 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 ізотоп $_{73}As$ має період напіврозпаду 80,3 дня.

Стибій, з одного боку, в природних сполуках має властивості металу і є типовим халькофільнимі 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: $_{121}Sb$ (ізотопна розповсюдженість 57,36%) і $_{123}Sb$ (42,64%). Єдиний довгоживучий радіонуклід - $_{125}Sb$ з періодом напіврозпаду 2,76 року, всі інші ізотопи 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 ізотоп Вісмуту $_{209}Bi$, якій традиційно вважається найважчим із природних стабільних ізотопів, однак він довго вважався теоретично нестабільним. У 2003 було продемонстровано, дослідниками із Institut d'Astrophysique Spatiale (Франція), було зареєстровано альфа-випромінення ^{209}Bi період напіврозкладу якого склав понад $1{,}9 \cdot 10^{19}$ років. ^{209}Bi має найдовший період напіврозпаду серед усіх відомих альфа-активних ізотопів, і один із найдовших серед усіх радіоактивних ізотопів.

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 напіврозкладу $3{,}04 \cdot 10^6$ років.

Таблиця 3.4

Знаходження у природі Фосфору та елементів підгрупи арсену

Елемент	Кларк елементу (масова доля, %)	Мінерали та інші сполуки
P	0,09	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ – апатит, $Ca_3(PO_4)_2$ – фосфорит
As	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	As_2S_3 – аурипігмент, As_4S_4 реальгар, $FeAs_2$ – миш'яковистий колчедан (льоллингит), FeAsS – арсенопірит
Sb	$5 \cdot 10^{-3}$	Sb_2S_3 антимоніт, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ бурноніт, $PbCuSbS_3$ – тетраедрит, $Pb_5Sb_4S_{11}$ – буланжерит
Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	Bi_2S_3 – вісмутовий блиск (бісмутинит), Bi_2O_3 – бісміт, $CuPbBiS_3$ – айкініт, Bi_2Te_2S – $Bi_2CO_3(OH)_4$ – бісмутит, $Pb_2Bi_2S_5$ – 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 с 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:

$$\boldsymbol{Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3 + P_2O_5},$$

а фосфорний ангідрид відновлюється вугіллям до вільного фосфору:

$$\boldsymbol{P_2O_5 + 5C \rightarrow 2P + 5CO}.$$

Додавши обидва рівняння, отримуємо:

$$\boldsymbol{Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 2P + 5CO + 3CaSiO_3}.$$

Ця реакція ендотермічна, однак вона супроводжується зростанням ентропії. При конденсації отриманих парів утворюється білий фосфор, який при тривалому нагріванні за 280–340ºС переводяться у червоний.

Також відновленню можна піддати інші сполуки Фосфору, наприклад:

$$\boldsymbol{4HPO_3 + 10C = P_4 + 2H_2O + 10CO}.$$

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.

$$FeAsS_{(тв.)} \rightarrow FeS_{(тв.)} + As_{(газ)}.$$

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

$$4As + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3.$$

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:

$$2As_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 6SO_2\uparrow + 2As_2O_3,$$

$$2As_2O_3 + 3C \rightarrow CO\uparrow + 2As.$$

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

$$2AsCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2As + 6HCl.$$

Основний метод отримання сурми – витіснення з стибійвмісних руд:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS.$$

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

$$Sb_2S_3 + 5O_2 \rightarrow Sb_2O_4 + 3SO_2\uparrow.$$

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

$$2Sb_2S_4 + 9O_2 \rightarrow 2Sb_2O_4 + 6SO_2\uparrow.$$

В подальшому отримані оксиди відновлюються вугіллям:

$$2Sb_2O_4 + 4C \rightarrow 2Sb + 4CO\uparrow,$$

або

$$Sb_2O_4 + 3C \rightarrow 2Sb + 3CO\uparrow.$$

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:

$$Bi_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Bi + 3FeS.$$

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

$$Bi_2O_3 + 3C \xrightarrow{900-1000^\circ C} 2Bi + 3CO\uparrow.$$

Сульфідні руди може бути переведено в оксидні по реакції:

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 2Bi_2O_3 + 6SO_2\uparrow.$$

Замість вуглецю може бути використаний натрі1 сульфіт, який відновлює бісмут оксид:

$$Bi_2O_3 + 4Na_2SO_3 \xrightarrow{800^\circ C} 2Bi + 4Na_2O + SO_2 + 3SO_3.$$

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

$$4Bi_2S_3 + 12Na_2CO_3 \xrightarrow{950^\circ C} 8Bi + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12CO_2$$

$$4Bi_2S_3 + 24NaOH \xrightarrow{900-1000^\circ C} 8Bi + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12H_2O$$

Отримання вісмуту з чорнового 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 ковкість, пластичність, 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.

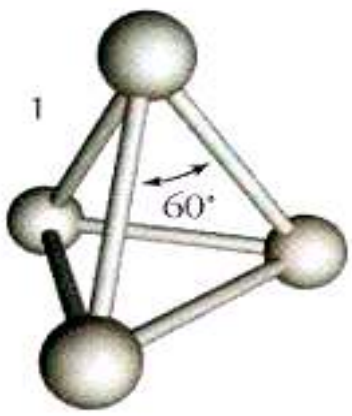
Таблиця 3.5

Фізичні властивості елементарного фосфора

Фосфор	Питома вага, г/см^3	Температура плавлення, ºС	Температура кипіння, ºС	Температура займання, ºС	Температура сублімації, ºС
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 (сублімація)	400–490	490
Металічний	3,56–3,83				

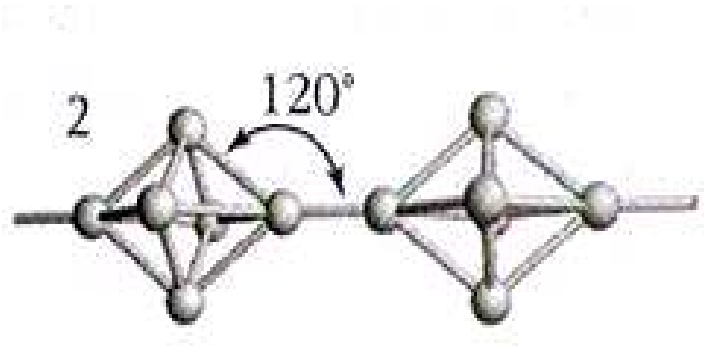
*Під тиском 18 тис. атм.

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 решитки білого фосфору знаходяться тетраедричні молекули (рис.), зв'язок між атомами Р–Р якої 22,1 пм, а валентний кут між ними 60º.



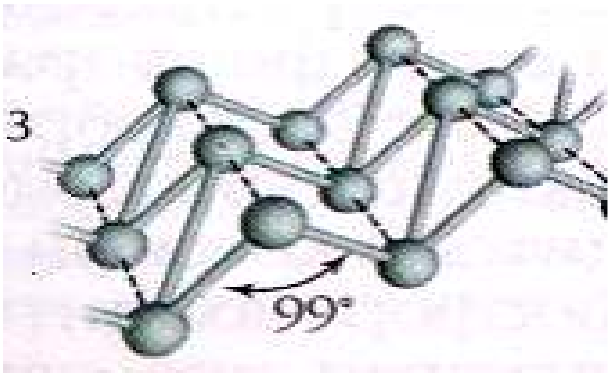
Назва ***червоний фосфор*** відноситься до кількох модифікацій, що відрізняються за густиною і забарвленням: воно коливається від помаранчевої до темно-червоного і навіть фіолетового. Червоний фосфор, що утворюється при нагріванні білого до 320°С без доступу повітря, є рентгеноаморфним. При подальшому нагріванні до 560°С він переходить у кристалічний стан за рахунок розриву одного зв'язку Р–Р в тетраедра P_4 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°С та зменшенню реакційної здатності. Пара над червоним фосфором складається з молекул P_2, довжина зв'язку P≡P в яких становить 1,895 Å;



Червоний фосфор менш активний, за білий, не розчиняється у води 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 $2 \cdot 10^9$ Па і температуру близько 200°С.

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°. Довжина зв'язку P–P дорівнює 2,23 А.

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

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

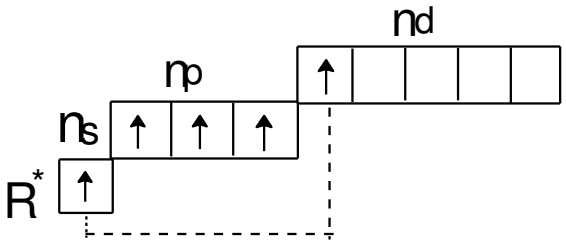
Сурма у вільному стані утворює сріблясто-білі кристали з металічним блиском, густина 6,68 г/см ^{3}. Нагадуючи зовнішнім виглядом метал, кристалічна сурма має більшу крихкістю і меншою тепло- і електропровідністю. На відміну від більшості інших металів, при застиганні розширюється. Sb знижує точки плавлення 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 г/см3 до 10,07 г/см^3, яка поступово зменшується з підвищенням температури і становить 9,2 г/см^3 при 900° С. 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 150-250° С 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 Е – Н 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, °С	-133,8	-116,92	-94,2
Температура кипіння, °С	-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 розчиняться у воді та не реагує з нею. За низьких температур утворює твердий кларат $8PH_3 \cdot 46H_2O$. Фосфін практично не має кислотних властивостей та не реагує з NaOH і NH_4OH.

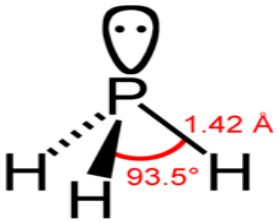


Рисунок 3.1. Будова фосфіну

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

$$Ca_3P_2 + 6HCl_{(розв.)} \rightarrow 3CaCl_2 + 2PH_3;$$

В лабораторних умовах фосфін отримують шляхом кіпячіння білого фосфору у концентрованому розчині лугу:

$$P_{4\ (тверд.)} + 3NaOH_{(водн.)} + 3H_2O_{(рід.)} \rightarrow 3NaH_2PO_{2\ (водн.)} + PH_{3\ (газ)}.$$

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:

$$4PH_{3\ (газ)} + 8O_{2\ (газ)} \rightleftharpoons P_2O_{10\ (тв.)} + 6H_2O_{\ (газ)} \qquad \Delta H^0 = -4456 \text{ кДж};$$

$$PH_{3\ (газ)} + 2O_{2\ (газ)} \rightleftharpoons H_3PO_{4\ (рід.)} \qquad \Delta H^0 = -1270 \text{ кДж};$$

Фосфін окиснюється H_2SO_4!, I_2, O_2, H_2O_2, 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 $8AsH_3 \cdot 46H_2O$.

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 каталізют 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 гратку, яка утворена молекулами P_4O_6, що складлаються 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.

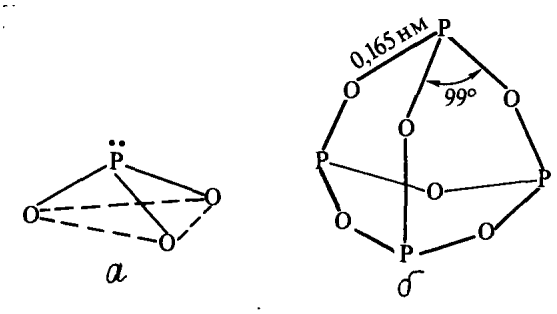


Рис. 165. Будова фосфор(III) оксиду: а – структурна одиниця; б – будова молекули P_4O_6.

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:

$$2E + 3O_2 \rightarrow 2E_2O_3;$$

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 гратку, у вузлах якої розташовані димери молекули P_4O_6. Будова молекули, а також структура наведені на рис. 167

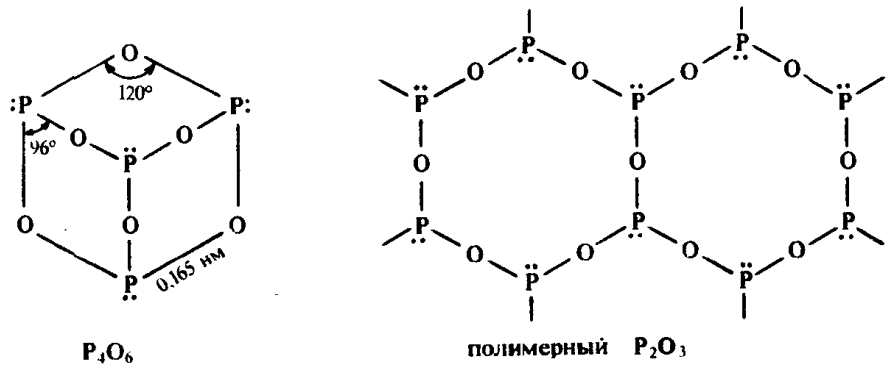


Рис. 167. а) площинна будова молекули P_4O_6; б) структура полімерного оксиду P_2O_3.

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 угрупування $[PO_3]$. 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.

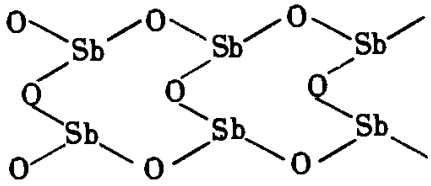
Крім того Sb_2O_3 отримують окиснення сурми розведеною нітратною кислотою:

$$Sb + HNO_{3\ (розв.)} \rightarrow Sb_2O_3 + \ldots$$

А Bi_2O_3 отримують термічним розкладом відповідного нітрату:

$$Bi(NO_3)_3 \xrightarrow{t^\uparrow} Bi_2O_3 + NO_2 + O_2.$$

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 нескінчені подвоєні ланцюги:



Пари As_2O_3 та Sb_2O_3 складаються з молекул As_4O_6 та Sb_4O_6. При дії надлишку кисні на Sb або Sb_2O_3 за 400°C утворюється оксид Sb_2O_4.

Bi_2O_3 має координаційну решітку з викривленною октаедро-тетраедричною координацією атомів.

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

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_3,$$

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

$$As_2O_3 + 8HCl \rightleftharpoons 2HAsCl_4 + 3H_2O.$$

При розчинені 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***:

$$Sb_2O_3 + 6KOH \rightleftharpoons 2K_3[Sb(OH)_6],$$

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. ***$As(OH)_3$*** виявляє амфотерні властивості з перевагою кислотних, ***$Sb(OH)_3$*** з перевагою основних.

У вільному стані ***$As(OH)_3$*** не виділений, у водному розчині. У водному розчині існує у вигляді арсенітної кислоти. ***$HAsO_2$*** слабка кислота ($К_д = 6\cdot10^{-10}$). У розчинах існує рівновага

$$HAsO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_3,$$

яка зсунута вліво.

Ортоарсенітна кислота, на вдміну від H_3PO_3, не містить зв'язку ***As—H*** та має будову $As(OH)_3$.

Арсенітна кислота й її солі є сильними відновниками:

$$HAsO_2 + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2HI.$$

$Sb(OH)_3$ та ***$Bi(OH)_3$*** практично не розчиняються у воді. Їх отримують у вигляді білих осадів ***$E_2O_3\cdot nH_2O$*** дією лугів на сполуки Е(III):

$$Bi(NO_3)_3 + 3KOH \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3KNO_3;$$

$$Na_3[Sb(OH)_6] + 3HCl \rightleftharpoons Sb(OH)_3 + 3NaCl + 3H_2O.$$

При сплавленні E_2O_3 або $E(OH)_3$ з лугами зазвичай утворюються полімерні мета арсеніти і метастибіти. Утворені метабісмутіти 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 Е(III) у кислому середовищі:

$$2BiCl_3 + 3H_2S \rightleftharpoons Bi_2S_3 + 6HCl;$$

$$2Na_3[As(OH)_4] + 3H_2S + HCl \rightleftharpoons 2NaCl + As_2S_3 + 8H_2O.$$

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:

$$Sb_2S_3 + Na_2S \rightarrow 2NaSbS_2.$$

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

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 \rightleftharpoons 2Sb_2O_3 + 6SO_2.$$

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

$$Sb_2S_3 + 8HCl \rightleftharpoons 2HSbCl_4 + 3H_2S.$$

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

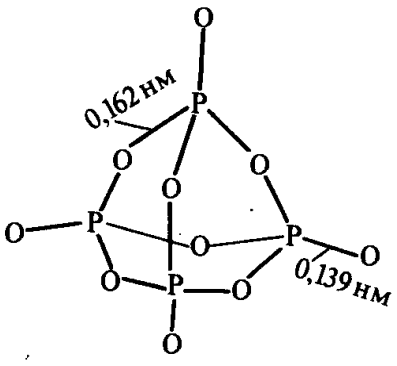
$$2NaAsS_2 + 2HCl \rightarrow 2HAsS_2 + 2NaCl,$$
$$HAsS_2 \rightarrow As_2S_3 + H_2S,$$
$$2NaAsS_2 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + As_2S_3 + H_2S.$$

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°С. при її нагріванні отримають 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 окиснені 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 –

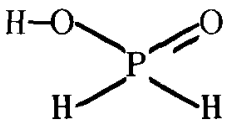
утворені нескінченими шарами тетраедрів (PO_4). Вони мають більш високу температуру плавлення та хімічно менш активні.

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 H_3PO_2*** відноситься до сильних кислот:

$$H_3PO_2 \rightarrow H^+ + H_2PO_2^- \qquad K_д = 8{,}5\cdot 10^{-2}.$$

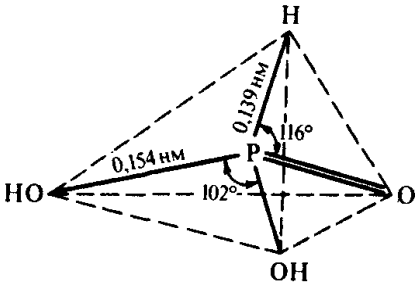


Гіпофосфіти зазвичай добре розчиняються у воді. Гіпофосфітна кислота та її солі є енергійними відновниками, які відновлюють солі деяких металів до вільного стану:

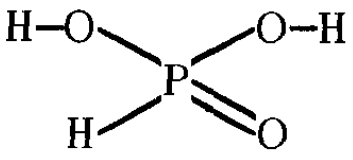
$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + 2H_2O \rightarrow 2Ni + PO_4^{3-} + 6H^+.$$

Також за допомогою таких реакції отримують міцні металеві покриття.

Фосфітна кислота H_3PO_3 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 sp^3-гібридними орбіталями, а вершини зайняті двома гідроксогрупами.й атомами Оксигену та Гідрогену.



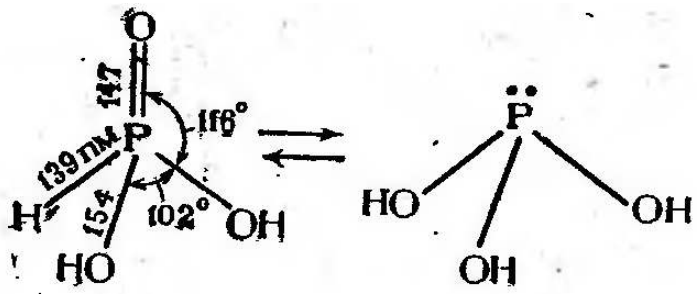
Атом Гідрогену безпосередньо зв’язаний з Фосфором нездатний до заміщення, тому H_3PO_3 є двоосновною кислотою. У зв’язку з цим фосфітну кислоту записують як: $H_2[HPO_3]$. За стандартних умов це кристалічна речовина H_3PO_3 є кислотою середньої сили:



$$H_3PO_3 \rightarrow H^+ + H_2PO_3^- \qquad K_{д1} = 8\cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-} \qquad K_{д2} = 2{,}6\cdot 10^{-7}$$

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



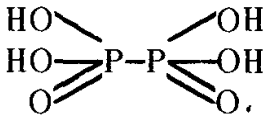
яке у водних розчинах практично повністю зміщено вліво.

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

$$PHal_3 + 3H_2O \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3HHal.$$

При повільному окисненні білого фосфору у вологому повітрі разом з P_2O_5, P_2O_3 та іншими фосфоровмісними кислотами утворюється кислота $H_4P_2O_6$, 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:



$H_4P_2O_6$ є кислотою середньої сили, усі атоми Гідрогена можуть заміщуватися на метал. При нагріванні водних розчинів кислота розкладається, приєднуючи воду:

$$H_4P_2O_6 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4;$$

Розчини цієї кислоти – гіпофосфати – стійки у воді. Натрієву сіль цієї кислоти ($Na_2H_2P_2O_6$) 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°С. Зазвичай використовують80%-й розчин H_3PO_4, що є в'язкою рідиною.

Ортофосфатну кислоту отримують з фосфорита:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4,$$

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

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4.$$

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

1. Напишіть електронну формулу атома Фосфору і електронографічну 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. Наведить приклади рівняннь диспропорціювання фосфору та його сполук.
5. Значення електронегативності Фосфору й Гідрогену є близькими. Поясніть чому у фосфіні Фосфору можна приписати ступінь окисення «–3».
6. Які продукти утворюються при пропусканні NH_3 й AsH_3 у розчин $AgNO_3$. Напишить рівняння відповідних реакцій. Чому продукти, що утворюються не є однотипні?
7. Наведіть назви й формули арсенвмісних мінералів. Напишить 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, однах різко відрізняютья від хімічних властивостей Нітрогену. Поясніть у чому полягає головна причина схожесті 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 змішувані розчинів $SbCl_3$ та Na_2cO_3; $SbCl_5$ та $(NH_4)_2S$?
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 1500ºC.
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 (92º) менше, ніж у молекулі аміаку (107,5º)?
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, іодидиною 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 250ºС 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?

Напишить рівняння. Відповідь обгрунтуйте за допомогою окислювально-відновних потенціалів.

18. Чим можна пояснити, що за взаємодії фосфорного ангідриду з водою спочатку утворюється полімерна HPO_3, потім $H_4P_2O_7$ 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: $H_3PO_4 – H_4P_2O_7 – HPO_3$?
21. На прикладі PCl_3, PCl_5 і $POCl_3$ опишіть утворення хімічних зв’язків у молекулах галогенідів і оксогалогенідов 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) сульфіду.
24. Чи можна окислити фосфитну 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 – бісмутин? Дайте пояснення. Напишіть рівняння реакції добуття та термічного розкладу арсину. Де використовується ця реакція?
27. Яке середовище в розчині солі стибію(Ш)? 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.

$As_2O_3 + HCl \rightarrow$ $As_2O_3 + NaOH \rightarrow$
$Sb_2O_3 + HCl \rightarrow$ $Sb_2O_3 + NaOH \rightarrow$
$Bi_2O_3 + HCl \rightarrow$ $Bi_2O_3 + NaOH \rightarrow$

32. Наведіть приклади сполук арсену(III) катионного та аніонного типу. Які комплексні сполуки можна добути, якщо до розчину арсен(III) хлориду додати хлороводень?
33. Поясніть, чому у літературі зустрічається пять формул арсен(III) гідроксиду: $As(OH)_3$, H_3AsO_3, $HAsO_2$, $AsO(OH)$, $H[As(OH)_4]$?
34. Арсен, стибій і бісмут утворюють сульфіди As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Bi_2S_3. Які з них взаємодіють з сульфідами лужних металів і амонію? Чому не існує бісмут(V) сульфід? Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.
35. Як можна розділити сульфіди стибію(III) та бісмуту(III)? Напишіть рівняння.
36. Сульфіди стибію(III) і бісмуту(III) взаємодіють з концентрованою хлоридною кислотою з утворенням комплексних кислот $HECl_4$. 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.
Напішить рівняння, назвіть сполуки.

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

1. $AsCl_3+I_2+H_2O \rightarrow$
2. $PH_3 + O_2 \rightarrow$
3. $BiCl_3+Cl_2+NaOH \rightarrow$
4. $AsCl_3+I_2+H_2O \rightarrow$
5. $PI_{3\ (кр.)} + H_2O \rightarrow$
6. $PCl_{5\ (кр.)} + H_2O \rightarrow$
7. $PBr_{3\ (рід.)} + H_2O \rightarrow$
8. $PF_{5\ (газ)} + H_2O \rightarrow$
9. $S_2S_3 + S^{2-} \rightarrow$
10. $S_2S_3 + HCl \rightarrow$
11. $Sb(OH)_3+KOH \rightarrow$
12. 17.$BiCl_3+Cl_2+NaOH \rightarrow$
13. $As + NaClO + NaOH \rightarrow$
14. $PH_3 + HNO_3 \rightarrow$
15. $H_3PO_2 + HNO_3 \rightarrow$
16. $Mg_3Sb_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
17. $HAsO_2 + HCl \rightarrow$
18. $SbCl_3 + HCl + Zn \rightarrow$
19. $PH_3 + HI \rightarrow$
20. $H_3PO_2 + HNO_3 \rightarrow$
21. $PH_3 + HClO \rightarrow$
22. $AsH_3 + HNO_{3\ (конц.)} \rightarrow$
23. $PH_3 + Cl_2 \rightarrow$
24. $PH_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
25. $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
26. $PH_4I + HClO_3 \rightarrow HIO_3 + \ldots$
27. $PH_4Cl + HClO_3 \rightarrow Cl_2 + \ldots$
28. $As + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
29. $AsCl_5 + KCl \rightarrow$
30. $As_2S_3 + HNO_{3\ (конц.)} \rightarrow$
31. $As_2S_5 + Na_2S \rightarrow$
32. $H_3PO_2 + FeCl_3 + HCl \rightarrow$
33. $P_4 + Ba(OH)_2 + H_2O \rightarrow$
34. $P + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$
35. $PH_3 + H_2O \rightarrow$
36. $NaBiO_3 + HBr \rightarrow$
37. $PH_3 + HCl \rightarrow$
38. $Na_3AsO_4(р) + H_2S_{(р)} + HCl_{(р)} \rightarrow As_2S_5$
39. $H_3PO_2 + NiCl_2 + H_2O \rightarrow$
40. $H_3PS_4 + H_2O \rightarrow$
41. $P_2S_3 + Na_2S \rightarrow$
42. $H_3PO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + HNO_3 \rightarrow$
43. $Zn_3P_2 + HCl \rightarrow$
44. $P + KIO_3\ KOH \rightarrow$
45. $Bi + NaClO + H_2O \rightarrow$
46. $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
47. $As + KClO_3 + KOH \rightarrow$
48. $Mg_3Sb_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
49. $Sb + Br_2 + NaOH \rightarrow$
50. $Sb + NaMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

51. $HAsO_2 + HCl \rightarrow$
52. $BiF_5 + KF \rightarrow$
53. $Bi + O_2 + H_2O \rightarrow$
54. $Bi(NO_3)_3 + Na_2[Sn(OH)_4] + NaOH \rightarrow$
55. $SbH_3 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$
56. $Mg_2As_3 + HClO_3 + H_2O \rightarrow$
57. $Ca_2Sb_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow$
58. $As_2S_3 + H_2O_2 + NH_3 \rightarrow$
59. $KBiO_3 + MnSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
60. $NaBiO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
61. $Bi(NO_3)_3 + Zn \rightarrow$
62. $Bi(NO_3)_3 + Na_2SO_3 + NaOH \rightarrow$
63. $Sb_2O_3 + KOH + H_2O \rightarrow$
64. $Na[Sb(OH)_4] + HCl \rightarrow$
65. $Sb_2O_5 + KOH + H_2O \rightarrow$
66. $Na[As(OH)_4] + H_2S + HCl \rightarrow$
67. $As_2S_5 + (NH_4)_2S \rightarrow$
68. $As_2S_3 + KOH \rightarrow$
69. $Sb_2S_3 + Na_2S \rightarrow$
70. $Sb_2S_5 + (NH_4)_2S \rightarrow$
71. $As_2S_3 + O_2 + H_2O \rightarrow$
72.

Закінчіть рівняння реакцій, вкажіть окисник і відновник:

1. $PH_4I + HClO_3 \rightarrow$
2. $SbH_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow$
3. $HNO_{3(к)} + HCl_{(к)} + Au \rightarrow$
4. $NaBiO_3 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$
5. $NH_{3\ (газ)} + H_3PO_{4\ (роз.)} \rightarrow$
6. $P_2H_4 + KmnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
7. $PH_3 + Cl_2 \rightarrow$
8. $H_3PO_2 + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
9. $NaBiO_3 + HCl_{(к)} \rightarrow$
10. $Bi(OH)_3 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$
11. $NaBiO_3 + HCl_{(роз.)} \rightarrow$
12. $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow$
13. $H_3PO_3 + KMnO_4 \rightarrow$
14. $NaAsO_2 + I_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$
15. $AsH_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$
16. $BiCl_3 + K_2SnO_2 + KOH \rightarrow$
17. $Sb + KClO_3 + KOH \rightarrow$
18. $Sb + NaNO_3 + NaOH \rightarrow$
19. $AsH_3 + HClO_3 \rightarrow$
20. $Zn_3Sb_2 + HCl_{\ (роз.)} \rightarrow$
21. $Mg_3Sb_2 + H_2SO_{4\ (роз.)} \rightarrow$
22. $As_2O_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow$
23. $As_2O_3 + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
24. $As_2O_3 + HNO_{3(роз.)} \rightarrow$
25. $H_2PO_2^- + Cu^{2+} + OH^- \rightarrow$
26. $P + IO_3^- + OH^- \rightarrow$
27. $P + H_3O^+ + MnO_4^- \rightarrow$
28. $Ca_3P_3 + H_3O^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow$
29. $HPO_3^- + H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow$
30. $PCl_3 + ClO_3^- + H_2O \rightarrow$
31. $AsO_4^{3-} + S^{2-} + H^+ \rightarrow$
32. $I^- + H_2Sb_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow$
33. $BrO_3^- + Cr^{3+} + H^+ \rightarrow$
34. $Bi^{3+} + Br_2 + OH^- \rightarrow$
35. $H_3PO_2 + Cu^{2+} + H^+ \rightarrow$
36. $H_3PO_2 + H_3O^+ + As_2O_3 \rightarrow$
37. $H_3PO_3 + Ag^+ \rightarrow$
38. $H_3PO_2 + Zn + H^+ \rightarrow$
39. $As + ClO^- + OH^- \rightarrow$
40. $As + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow$
41. $AsH_3 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$
42. $H_2AsO_3^- + ClO^- + OH^- \rightarrow$
43. $AsO_3^{3-} + Ag^+ \rightarrow$
44. $AsO_3^{3-} + I_2 + OH^- \rightarrow$
45. $As_2O_5 + Zn + H^+ \rightarrow$
46. $H_2AsO_2^- + HI \rightarrow$

47. $Sb_2O_3 + Br_2 + OH^- \rightarrow$ 48. $Bi_2S_3 + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$

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

1. $MnO_4^- + PH_3 + H^+ \rightarrow$
2. $As_2O_3^+ + Zn + HCl \rightarrow$
3. $BiO_3^- + Mn^{2+} + H^+ \rightarrow$
4. $As_2O_3^+ + Zn + HCl \rightarrow$
5. $MnO_4^- + PH_3 + H^+ \rightarrow$
6. $SbS_3 + S^{2-} \rightarrow$
7. $BiO_3^- + Mn^{2+} + H^+ \rightarrow$

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

1. $Bi \rightarrow BiCl_3 \rightarrow NaBiO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3$
2. $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow KH_2PO_4 \xrightarrow{+магнезіальна\ суміш} ?$
3. $Sb \rightarrow SbCl_3 \rightarrow SbOCl \rightarrow Sb_2S_3$
4. $P_4 \rightarrow PCl_3 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow NaH_2PO_3 \rightarrow Na_2HPO_3$
5. Sb → стибій(III) хлорид → стибіл хлорид → стибій(III) сульфід → гідроген тетрахлоростибат(III)?
6. стибій(Ш) оксид→ натрій гексагідроксостибат(III) →стибій(III) хлорид.
7. фосфорит – фосфор – ортофосфатна кислота – кальцій гідрогенфосфат – кальцій пірофосфат?
8. арсенопирит (FeAsS) → арсен → ортоарсенатна кислота → аргентум (I) арсенат.

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

1. При 800°С густина пари фосфору відносно повітря дорівнює 4,27, при 1500°С 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 ºС) без доступу повітря розкладається на прості речовини. Обчисліть термодинамічні параметри цього процесу: ентальпію, ентропію та енергію Гіббса при 25 ºС і 450 ºС.
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 відновнення всієї міді, що міститься у 2,5 кг мідного купоросу?
6. Яку масу фосфору необхідно спалити у кисні, щоб з утворенного фосфорного ангідриду отримати одну тонну 80% -ї ортофосфатної кислоти?
7. До 100 мл 80%-ої ортофосфатної кислоти (ρ = 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 утворенний фосфор(V) оксид вносять в 214 мл 23,7%-го розчину NaOH (ρ = 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 їдкого 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 сухоі 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 прецепітату, який утворюється при взаємодії з вапном 98г розчину ортофосфатної кислоти з масовою часткою кислоти 10%.
19. До суміші сульфідів арсену, стибію та бісмуту(Ш) додали розчин натрій сульфіду. Напишіть рівняння реакції, назвіть сполуки, що утворилися. Який склад розчину й склад осаду?
20. Реакція розкладу пентахлориду фосфору відбувається відповідно до рівняння:

$$PCl_5(г.) \leftrightarrow PCl_3(г.) + Cl_2(г.);\ \Delta H = 92{,}59\ кДж/моль.$$

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 Зг. 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 ортофосфатноі 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 25ºС розчиняється 0,0957 г літій ортофосфату. Визначити добуток його розчинності.
27. Добуток розчинності аргентум(I) ортофосфату $1{,}3\cdot10^{-20}$, а аргентум(I) іодиду – $8{,}3\cdot10^{-17}$. 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 pH 2%-го розчину H_3PO_4 ($\rho \approx 1$ г/мл) беручм до уваги лише першу стадію дисоціації.
30. Для отриамння білого фосфору P_4 прокалюють в електропічці 1 т фосфоритної руди, що містить 64,5% $Ca_3(PO_4)_2$, 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 800ºС, якщо густина цього пара за воднем дорівнює 150?
34. Визначте густина арсину і стибину за воднем і за повітрям. Обчисліть обєм кисню, необхідний для спалювання 10 л арсину.
35. Який об'єм 30%-ої нітратної кислоти (ρ = 1,18 г/мл) буде потрібний для перетворення 121,6 г основний солі $Bi(OH)_2NO_3$ у середню?

4 p-ЕЛЕМЕНТИ IV А ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

4.1 Загальна характеристика p-елементів IVA групи

До p-елементів IV групи належать Карбон, Силіцій, Германій, Станум та Плю- мбум Pb. Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів атомів p-елементів в основному стані ns^2 np^2 . Внаслідок наявності двох неспарених p-електронів у сполуках вони можуть вияв- ляти ступінь окиснення +2, причому ця тенденція посилюється у напрямку до Плюмбуму. Вод- ночас 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 p-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 вугллів, 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 кришталь, 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) SiO_2. Найбільш розповсюдженим мінералом Плюмбуму є галеніт PbS. Цей мінерал вмішує 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 елементу (масова доля, яка надається в відсотках)	Мінерали та інші сполуки, до складу яких входять елементи
C	0,14	$CaCO_3$ – кальцит (крейда, мармур, вапняк), $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ – 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 гази (до 99% CH_4), торф (53-62%)
Si	27,6	SiO_2 – кварц, силікати, алюмосилікати.
Ge	$6 \cdot 10^{-4}$	Знаходиться у вигляді домішок у силікатах, залізних, поліметалічних рудах і входить до складу германіту – $Cu_3(Fe, Ge)S_4$, аргіродиту – Ag_8GeS_6, канфільдиту - $Ag_8(Sn, Ge)S_6$.
Sn	$4 \cdot 10^{-3}$	SnO_2 – касетеріт, Cu_2FeSnS_4 – станін.
Pb	$1,5 \cdot 10^{-3}$	PbS – галеніт, $PbSO_4$ – англезіт, $PbCO_3$ – 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 1200ºС графіт розчинюється в рідкому металі-каталізаторі (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):

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2\uparrow$$

Карбон, який утворюється внаслідок проходження останньої реакції добудовує 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, 1000-1200ºС.

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

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

$$n\ CH{\equiv}CH \xrightarrow{\text{кат.}} H\left(—C{\equiv}C—C{\equiv}C—\right)_n H$$

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

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO\uparrow$$

Також використовують відновнення 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:

$$6Si^{+4}O_2 + 2Al^0 + 3S^0 \rightarrow Si^0 + Al^{+3}{}_2(S^{+6}O_4)_3$$

$+4\bar{e}$ $-3\bar{e}$ $-6\bar{e}$

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

$$K_2[SiF_6] + 4K \rightarrow 6KF + Si$$

$$3K_2[SiF_6] + 4Al \rightarrow 6KF + Si + 4AlF_3$$

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

$$SiF_4 + 4Na \rightarrow Si + 4NaF,$$

або в газовій фазі воднем:

$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl$$

Особливої чистоти кремній добувають термічним розкладом силану:

$$SiH_4 \xrightarrow{780^0\,C} Si + 2H_2\uparrow$$

або силіцій(IV) іодиду:

$$SiI_4 \rightleftharpoons Si + 2I_2\uparrow$$

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

$$SiCl_4 + 2Zn \rightarrow Si + 2ZnCl_2$$

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

$$Na_2[SiF_6] \rightarrow 2NaF + Si\downarrow(катод) + 2F_2\uparrow(анод)$$

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

$$SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO,$$

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 тетрагідридоалюмінатом при температурі вище 450 ºС:

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow Si + LiCl + AlCl_3 + 2H_2\uparrow$$

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

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

$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O\uparrow,$$

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

$$GeO_2 + C \rightarrow Ge + CO_2\uparrow$$

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

$$GeCl_4 + 2H_2 \rightarrow Ge + 4HCl$$

Металеве олово отримують при відновленні станум(IV) оксиду (касетеріту) воднем при 500-600ºС або коксом при 800-900ºС:

$$SnO_2 + 2H_2 \rightarrow Sn + 2H_2O$$

$$SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO\uparrow$$

Застосовують також метод металотермії:

$$SnCl_2 + Mg \rightarrow Sn + MgCl_2\ (200\text{-}300^oC)$$

$$3SnCl_2 + 2Al \rightarrow 3Sn + 2AlCl_3\ (250\text{-}300^oC)$$

або електрохімічний метод:

$$2SnSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Sn\downarrow(катод) + H_2SO_4 + O_2\uparrow(анод)$$

$$SnCl_2 \rightarrow Sn\downarrow(катод) + Cl_2\uparrow(анод)$$

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

$$PbS + H_2 \rightarrow Pb + H_2S\ (400\text{-}600^oC)$$

$$PbO + H_2 \rightarrow Pb + H_2O\ (200\text{-}350^oC)$$

$$PbCl_2 + H_2 \rightarrow Pb + 2HCl\ (300\text{-}350^oC)$$

або на відновлені карбон(II) оксидом:

$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2\ (300\text{-}400^oC)$$

або металевим цинком:

$$Pb(NO_3)_2 + Zn \rightarrow Pb\downarrow + Zn(NO_3)_2$$

$$PbSO_{4(вологий)} + Zn \rightarrow Pb\downarrow_{(губка)} + Zn\ SO_4$$

Промисловий спосіб добування свинцю передбачає окиснення плюмбюм(II) сульфіду (галеніту) киснем повітря і подальше відновнення плюмбум(II) оксиду, який утворюється або надлишком галеніту:

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2\uparrow$$

$$2Pb^{+2}O + Pb^{+2}S^{-2} \rightarrow 3Pb^0 + S^{+4}O_2\uparrow$$

+2ē +2ē -6ē

-4ē

або карбон(II) оксидом:

$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$$

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

$$2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow 2Pb\downarrow(катод) + 4HNO_3 + O_2\uparrow(анод)$$

4.4 Будова простих речовин р-елементи IVA групи

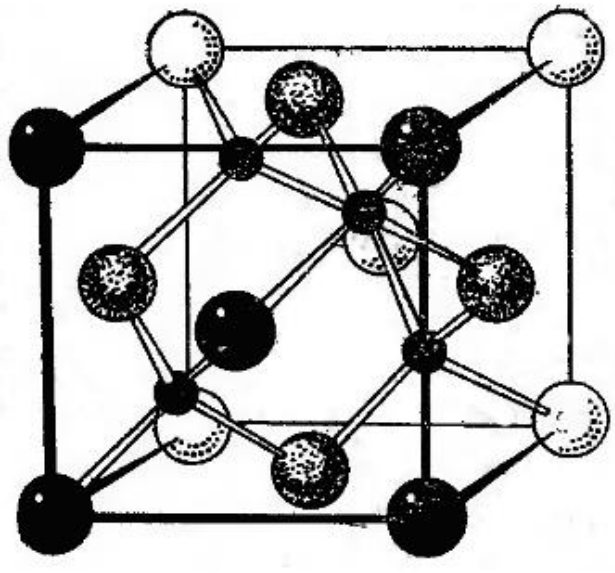


Рис.4.1. Кубічна гранецентрована решітка алмазу (а=356 нм)

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 а=356 пм. Довжина зв’язку С - С в цієї модифікації Карбону складає 154 пм, а валентний кут є суворо тетраедричним, тобто складає 109º28'. Зрозуміло, що в цій сполуці існує ковалентний неполярний зв’язок, а координаційне число атомів Карбону дорівнює 4.

Графіт (див. рис. 4.2.а) утворює гексагональну структуру з параметрами а=246 пм і с=670 пм. У межах цієї гексагональної структури

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

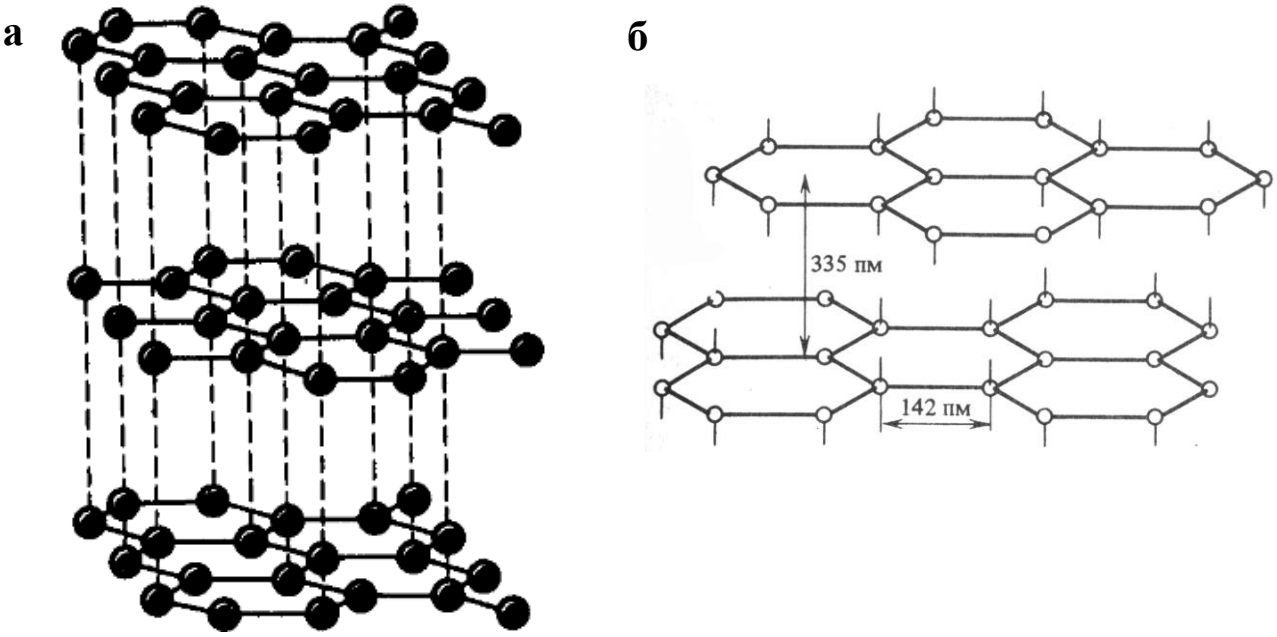


Рис. 4.2 а) Гексагональна структура графіту;
б) фрагмент кристалічної решітки графіту.

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 С – С - С, який складає 120º. 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 С - С до 1,5, а сама делокалізація π-зв'яз-ків 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 а=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:

$$\alpha\text{-Sn} \xleftarrow{14^0\,C} \beta\text{-Sn} \underset{}{\overset{173^0C}{\rightleftharpoons}} \gamma\text{-Sn} \underset{}{\overset{232^0C}{\rightleftharpoons}} \text{розплав}$$

α-Модифікація олова має кубічну гранецентровану решітку з параметром а=649 пм. β-Модифікація має тетрагональну структуру (рис. 8.10) з періодами а=583 пм і с=318 пм. Утворення ромбічної γ-модифікації, яка є стійкою від 161ºС 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 а = 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 550ºС, 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 (232ºС) серед усіх простих сполук, які утворюють р-елементи цієї групи. Нижче 14ºС 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 слабко 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 p-елементів IV Агрупи

Властивості	***C***	***Si***	***Ge***	***Sn***	***Pb***
Радіус атома, пм					
ковалентний	77	117	122	140	–
металічний	–	134	139	158	175
Енергія іонізації, $E \rightarrow E^+ + e$, еВ	11,26	8,15	7,9	7,34	7,42
Відносна електронегативність	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Густина, г/см³	3,52 (алмаз) 2,26 (графіт)	2,42 (кристал)	5,32	7,30 (біле) 5,85 (сіре)	11,34
Температура плавлення, °C	3750 (графіт)	1415	937	232	327
Стандартний окисний потенціал у розчині (E^{4+} / E), В	*	*	*	+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 p-елементів III А-групи. Теж саме відбувається з p-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→327ºС) 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 = 800-1000ºС:

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$

Кремній виявляє більшу хімічну активність і утворює вже при t = 400-500ºС силіцій(IV) оксид:

$$Si_{(аморф.)} + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$$

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

$$E_{(тв.)} + 2H_2O_{(г)} \rightarrow EO_{2(тв.)} + 2H_{2(г)},$$

які відбувались би за стандартних умов. В цих перетвореннях

EO_2 відповідно:	***SiO_2***	***GeO_2***	***SnO_2***	***PbO_2***
$\Delta G^0_{298\ х.р}$, кДж	***-396***	***-64***	***-62***	***240***

імовірність проходження реакції

←

Розрахунки ΔG^o_{298} були виконані за даними ΔG^o_{298} для тетрагональних модифікацій оксидів ***EO_2***. Зробити відповідні розрахунки для ***CO_2*** не є можливим, оскільки немає відомостей про ΔG^o_{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, $HNCS$ – ізотіоціанатної, $HOCN$ – 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 можно надати схематично у вигляді наступних реакцій:

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} \cdot H_2O$$
$$Pb^{2+} \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H_3O^+$$
$$H^+ \rightarrow \quad \leftarrow H^+$$
$$PbOH^+ \rightarrow (Pb_2OH)^{3+} \rightarrow [Pb_4(OH)_4]^{4+}$$
$$Sn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Sn^{2+} \cdot H_2O$$
$$Sn^{2+} \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons SnOH^+ + H_3O^+$$
$$H^+ \rightarrow \quad \leftarrow H^+$$
$$SnOH^+ \rightarrow [Sn_3(OH)_4]^{2+}$$
$$SnOH^+ \rightarrow [Sn_2(OH)_2]^{2+}$$

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 pH=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 Сполуки р-елементів IV групи

Атоми р-елементів IV групи мають на зовнішніх енергетичних рівнях по чотири валентних електрони (***ns²np²***), тому основний ступінь окиснення цих елементів в їх сполуках дорівнює «+4». Але при переході від сполук С до сполук Pb зростає стійкість ступеня окиснення «+2». На це вказує розрахунок ΔG^o_{298} гіпотетичної реакції взаємодії оксидів цих елементів зі ступеням окиснення +4 з воднем:

$$EO_{2(тв.)} + H_{2(г)} \rightarrow EO_{(тв.)} + H_2O_{(р)}$$

де ЕО:	***CO****	***SiO****	***GeO***	***SnO***	***PbO***
ΔG^o_{298}, х.р., кДж:	20	491	58	26	-208

імовірність проходження реакції

⟵ ⟶

* - розрахунки ΔG^o_{298} виконані для оксидів ***CO***, ***CO_2*** і ***SiO***, які знаходяться у газовій фазі.

Розрахунки вказують, що тільки для ***PbO_2*** ця взаємодія може відбуватися за стандартних умов, тобто можна очікувати від сполук Pb(IV) наявних окисних властивостей. З цих же розрахунків випливає, що ступінь окиснення «+4» є найбільш стійкою для сполук Силіцію.

Карбон утворює, як правило, ковалентні зв'язки, по-різному орієнтовані у просторі: до вершин тетраедру або трикутника (***CF_4, COF_2***), або лінійно спрямовані (***CO_2, H_2C_2***).

При переході від сполук Карбону до сполук Плюмбуму зростає полярність зв'язків, і у кристалах солей типу ***$Pb(NO_3)_2$***, ***$PbCl_2$*** та інших вже присутні іони Pb^{2+}. Однак, майже всі сполуки, у складі яких присутні атоми Sn і Pb зі ступеням окиснення «+4», мають ковалентні зв'язки. Іони C^{4+} у сполуках Карбону не виявлені, але іони з умовним зарядом C^{4-} є у наявності у кристалах метанідів (***Al_4C_3***), а іони C_2^{2-} у кристалах ацетеленідів (***CaC_2, Ag_2C_2***).

р-Елементи IV-ої групи здатні до утворення сполук з Гідрогеном, тобто до утворення гідридів. Але, тільки у складі карбон гідриду (метану) ***CH_4*** відповідний р-елемент має ступінь окиснення «-4». У складі всіх інших гідридів р-елементи (Si, Ge, Sn, Pb) поступаються відносною електрнегативністю Гідрогену і тому мають у цих сполуках формальний ступінь окиснення «+4». Тому сполуки р-елементів IV-ої групи з Гідрогеном будуть розглянуті пізніше, а по-перше будуть надані оксиди і гідроксиди цих елементів зі ступенем окиснення «+2».

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:

$$CO_{2(г)} + C_{(тв.)} \rightleftarrows 2CO_{(г)} \qquad \Delta H^o_{298} = 172\ кДж$$
$$\Delta S^o_{298} = 176\ Дж/К$$

Ця реакція є оборотною, її проходження праворуч визначає ентропійний фактор, а проходження ліворуч – ентальпійний фактор. При температурі вище 500ºС починається реакція дисмутації ***CO*** до ***CO_2*** і ***C***, але вище 1100ºС вище позначена рівновага зміщується праворуч. Тому не можна пропускати гази, у складі яких є CO через трубопроводи, які розігріті до 500ºС, 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:

$$HCOOH \xrightarrow[H_2SO_4]{t} CO\uparrow + H_2O$$

$$H_2C_2O_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{t} CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

У останньому випадку для відокремлення ***CO*** від ***CO_2*** суміш газів перепускають через водний розчин натрій або калій гідроксиду:

$$KOH + CO_2 \rightarrow KHCO_3$$

Силіцій(II) оксид добувають або завдяки реакції конмутації між кремнієм і силіцій(IV) оксидом, яка відбувається при температурі 1100-1400ºС у вакуумі:

$$Si + SiO_2 \rightarrow 2SiO_{(г)}\uparrow$$

або за рахунок відновнення силіцій(IV) оксиду коксом при температурі 1300ºС також у вакуумі:

$$SiO_2 + C \xrightarrow{t} SiO + CO$$

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:

$$Ge + CO_2 \rightarrow GeO + CO\uparrow$$

Способи добування станум(II) і плюмбум(II) оксидів є більш різноманітними. Станум(II) оксид можна отримати завдяки реакції конмутації , яка відбувається при температурі 1000-1100ºС:

$$SnO_2 + Sn \xrightarrow{t} 2SnO,$$

або розкладом станум(II) гідроксиду при температурі 60-120ºС у атмосфері водню:

$$Sn(OH)_2 \rightarrow SnO + H_2O$$

або термолізом метагідроксиду Sn(II), або термолізом станум(II) оксалату:

$$Sn_6O_4(OH)_4 \rightarrow 6SnO + 2H_2O$$

$$SnC_2O_4 \rightarrow SnO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

Взаємодія станум(II) хлориду з натрій карбонатом при 750-900ºС у атмосфері азоту, а також нагрівання цієї ж солі з калій гідроксидом призводить до утворення необхідного оксиду:

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow SnO + 2NaCl + CO_2\uparrow$$

$$SnCl_2 + 2KOH \rightarrow SnO + 2KCl + H_2O\uparrow$$

Можна також отримати цей оксид при розчиненні станум(II) гідроксида у концентрованому розчині натрій гідроксиду і наступному кип´ятині лужного розчину у атмосфері азоту:

$$Sn(OH)_2 + NaOH \rightarrow Na[Sn(OH)_3]$$

$$Na[Sn(OH)_3] \rightarrow NaOH + SnO\downarrow + H_2O$$

Плюмбум(II) оксид добувають при термічному розкладі плюмбум(II) гідроксиду при 100-145ºС:

$$Pb(OH)_2 \rightarrow PbO + H_2O$$

або послідовним розчиненням цього гідроксиду у розчині лугу і наступним нагріванням цього лужного розчину:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH_{(к)} \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4]_{(р)}$$

$$Na_2[Pb(OH)_4]_{(р)} \rightarrow 2NaOH + PbO\downarrow + H_2O$$

Термічний розклад плюмбум(II) карбонату і нітрату також призводить до утворення цього оксиду:

$$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2 \qquad \text{(вище 315ºС)}$$

$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow \qquad \text{(200-470ºС)}$$

Нагрівання останньої солі з ферум(II) оксидом при температурі 500-600ºС призводить до утворення плюмбум(II) оксиду:

$$Pb(NO_3)_2 + 2FeO \rightarrow 2PbO + Fe_2O_3 + 2NO_2\uparrow$$

Окиснення плюмбум(II) сульфіду киснем повітря надає відповідний оксид:

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2\uparrow$$

Взаємодія водного розчину аміаку з розчином плюмбум(II) ацетату надає той же результат:

$$Pb(CH_3COO)_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2PbO\downarrow + 2CH_3COONH_4 + H_2O$$

Загальним методом отримання оксидів р-елементів IV-ої групи зі ступенем окиснення «+2» можна вважати реакцію конмутації

$$EO_{2(к.)} + E_{(к)} \rightarrow 2EO_{(к.)}$$

де ЕО:	***CO****	***SiO****	***GeO***	***SnO***	***PbO***
$\Delta G^{o}_{x.p.}$, кДж:	120	602	41	6	-158

імовірність проходження реакції

* - розрахунки ΔG^{o}_{298} виконані для оксидів CO, CO_2 і SiO, які знаходяться у газовій фазі.

Отримані дані по ΔG^{o}_{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 p-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 700ºС (див. табл. 8.28), але ця взаємодія супроводжується значним екзотермічним ефектом:

$$2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = -562\ кДж$$

Силіцій(II) оксид при взаємодії з киснем в інтервалі температур 350-1000ºС утворює сполуку Силіцію зі ступенем окиснення «+3»:

$$4SiO + O_2 \rightarrow 2\,Si_2O_3$$

Германій(II) оксид починає окиснюватися на повітрі при температурі 550ºС і за теоретичними розрахунками перехід:

$$2GeO_{(тв)} + 2O_{2(г)} \rightarrow 2GeO_{2(тв)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = -600\ кДж$$

супроводжується також значним екзотермічним ефектом. Станум(II) оксид перетворюється в SnO_2 вище 220ºС, а плюмбум(II) оксид в цих умовах зазнає доволі складних перетворень:

$$PbO \rightarrow PbO_2 \rightarrow (Pb_2Pb)O_4 \rightarrow PbO$$

спочатку зв'язуючи кисень, а потім утворюючи його. Тобто термічно більш стійким можна вважати оксид ***PbO***.

Розрахунки ΔG^o двох реакцій:

$$EO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightarrow EO_{2(г)} + H_{2(г)}$$

де E: C і Si відповідно вказують, що більш імовірним є перетворення ***CO*** в CO_2, оскільки для останньої взаємодії ΔG^o складає -28 кДж, а для перетворення $SiO_{(г)} \rightarrow SiO_{2(г)}$ ΔG^o дорівнює 33 кДж. Дійсно, у реальних умовах ***CO*** перетворюється в ***CO_2*** при температурі вище 230ºС в присутності каталізатору ***Fe_2O_3***:

$$CO + H_2O_{(пара)} \rightarrow CO_2 + H_2$$

а для перетворення:

$$SiO + H_2O_{(пара)} \rightarrow SiO_2 + H_2$$

потрібна більш висока температура (500ºС).

Для тетрагональних модифікацій оксидів ***Ge, Sn*** і ***Pb*** зі ступенем окиснення «+2» і «+4» розрахунки ΔG^o відповідних гіпотетичних реакцій надають наступні результати:

$$EO_{(тв.)} + H_2O_{(газ)} \rightarrow EO_{2(тв.)} + H_{2\,(газ)}$$

де ***EO_2***:	***GeO_2***	***SnO_2***	***PbO_2***
$\Delta G^o_{х.р.}$, кДж:	-66	-34	200
	імовірність проходження реакції		
	←		

Останні розрахунки вказують на те, що Германій у своїх сполуках, зокрема в оксидах, прагне до ступеня окиснення «+4», а Плюмбум – напроти до ступеня окиснення «+2», що можна пояснити зростанням металевих властивостей елементів при переході від ***Ge*** до ***Pb***.

Згідно даних ΔH^o_{298} і ΔG^o_{298} серед цих оксидів термодинамічно найбільш стійким є ***SiO***. Утворення цього оксиду відбувається з найбільшим екзотермічним ефектом.

Способи добування гідроксидів p-елементів IV групи зі ступеням окиснення «+2»

Оксиди ***CO*** і ***SiO*** є несолетворними і тому у цих сполук не існує відповідних гідроксидів. Додавання розчину лугу до розчину германій(II) хлориду призводить до утворення германій(II) гідроксиду:

$$GeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Ge(OH)_2\downarrow + NaCl$$

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:

$$SnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$
$$PbCl_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Той самий результат можна отримати при використані концентрованого розчину гідрату аміаку:

$$SnCl_2 + 2(NH_3\cdot H_2O) \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2(NH_3\cdot H_2O) \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Внаслідок кип'ятіння розведеного водного розчину станум(II) сульфату також утворюється відповідний гідроксид:

$$SnSO_4 + 2H_2O \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$$

Повільне окиснення порошкоподібного свинця у присутності води призводить до утворення плюмбум(II) гідроксиду:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Pb(OH)_2\downarrow$$

За фізичними властивостями гідроксиди цих елементів являють собою білі, драглисті, термічномалостійкі 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 $2{,}88\cdot10^{-9}$, $9{,}55\cdot10^{-4}$. Як зазначалося вище при переході від сполук ***Ge*** до сполук ***Pb*** стійкість ступеня окиснення «+2» зростає. На це вказують розрахунки ΔG^o_{298} гіпотетичних реакцій:

$$2E(OH)_{2(тв.)} + O_{2(г.)} \rightarrow 2EO_{2(тв.)} + 2H_2O_{(р.)}$$

де EO_2:	SnO_2	PbO_2
ΔG^o_{298}, кДж:	-530	-6

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:

$$6E(OH)_2 \rightarrow E_6O_4(OH)_4 + 4H_2O,$$ де ***E: Sn*** або ***Pb.***

Оксид-гідроксиди Sn(II) і Pb(II) виявляють амфотерні властивості, які є більш характерними для гексастанум(II) тетраоксотетрагідроксида:

$$Sn_6O_4(OH)_4 + 24KOH + 4H_2O \leftrightarrow 6K_4[Sn(OH)_6]$$
$$Sn_6O_4(OH)_4 + 6H_2SO_4 + 28H_2O \leftrightarrow 6[Sn(H_2O)_6]SO_4$$

Відрізняються сполуки Sn і Pb зі ступенем окиснення «+2» і відновними властивостями. Наприклад, станум(II) гідроксид здатен відновити бісмут(III) гідроксид у лужному середовищі:

$$3Sn(OH)_2 + 2Bi(OH)_3 + 6OH^- \rightarrow 3[Sn(OH)_6]^{2-} + 2Bi\downarrow$$

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:

$$[E(OH)_6]^{2-} + 2\tilde{e} \rightarrow [E(OH)_4]^{2-} + 2OH^-$$

де E:	Sn	Pb
E^o, В:	-0,93	+0,2

відновні властивості

Відновні властивості гідроксидів цих металів виявляються у таких перетвореннях:

$$Sn(OH)_2 + N_2H_4 \cdot H_2O + 2NaOH_{(конц.)} + 3H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_4] + 3\ NH_3 \cdot H_2O$$

$$2Pb(OH)_2 + Ca(ClO)_2 \rightarrow 2PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

Таблиця 4.3.

Властивості гідроксидів стануму(II) і плюмбуму(II)

	$Sn(OH)_2$	$Pb(OH)_2$
Вигляд	Біла, термічно нестійка сполука	Біла, термічно нестійка сполука
Відношення до: **а) H_2O хол./гор.**	не розчинюється	не розчинюється
б) $NH_3 \cdot H_2O$ (розв.) хол./гор.	розчинюється	не розчинюється
в) NaOH (розв.) хол./гор.	$Na_2[Sn(OH)_4]$	$Na_2[Pb(OH)_4]$
г) NaOH (конц.) хол.	$Na_2[Sn(OH)_4]$	$Na_2[Pb(OH)_4]$
д) HNO_3 (розв.) хол./гор.	$Sn(NO_3)_2 + H_2O$	$Pb(NO_3)_2 + H_2O$
е) H_2SO_4 (розв.) хол./гор.	$SnSO_4 + H_2O$	$PbSO_4\downarrow + H_2O$
ж) HCl (розв.) хол./гор.	$SnCl_2 + H_2O$	$PbCl_2\downarrow + H_2O$
Ентальпія утворення, ΔH^o_{298}, кДж/моль	-561*	-545*
Енергія Гібсса утворення, ΔG^o_{298}, кДж/моль	-492*	-452*

*-Дані для ΔH^o_{298} і ΔG^o_{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 600-700ºС:

$$C_{(тв.)} + O_{2(г.)} \rightarrow CO_{2(г.)} \quad \Delta H^{o}_{298} = -393\ кДж$$

У промисловості цей оксид отримують також у гігантських кількостях при термічному розкладі кальцій карбонату:

$$CaCO_3 \xrightarrow{900^{\circ}-1200^{\circ}C} CaO + CO_2$$

Взаємодія натрій метасилікату з розведеним розчином хлоридної кислоти призводить до утворення силіцій(IV) оксиду:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SiO_2\downarrow + H_2O$$

Цей оксид також утворюється при розкладі гідрату силіцій(IV) оксиду:

$$SiO_2 \cdot nH_2O \xrightarrow{900^{\circ}-1000^{\circ}C} SiO_2\downarrow + nH_2O\uparrow$$

Германій під дією концентрованої нітратної кислоти повільно перетворюється в свій оксид:

$$Ge + 4HNO_{3(конц.)} \rightarrow GeO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Германій(IV) хлорид за звичайних умов підлягає повному гідролізу і утворює також германій(IV) оксид:

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2\downarrow + 4HCl$$

Як згадувалось вище станум(II) оксид доволі легко перетворюється на станум(IV) оксид:

$$2SnO + O_2 \xrightarrow{200^{\circ}C} SnO_2$$

Станум(IV) хлорид, який, як і $GeCl_4$ можна віднести до галогенангідридів повністю підлягає лужному гідролізу:

$$SnCl_4 + 4NaOH_{(розв.)} \rightarrow SnO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$$

Для отримання подвійного оксиду $(Pb_2Pb)O_4$ (сурику) найчастіше застосовують або окиснення сполук Плюмбуму зі ступенем окиснення «+2»:

$$6PbCO_3 + O_2 \rightarrow 2(Pb_2Pb)O_4 + 6CO_2$$

або взаємодією сполук цього елементу зі ступенем окиснення «+2» і «+4»:

$$2Pb(OH)_2 + Na_2[Pb(OH)_6] \rightarrow (Pb_2Pb)O_4 + 2NaOH + 4H_2O$$

Плюмбум(IV) оксид утворюється при дії розведеної нітратної кислоти на сурик:

$$(Pb_2Pb)O_4 + 4HNO_3 \rightarrow PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

або простим додаванням води до розчину натрій гексагідроксоплюмбату(IV):

$$Na_2[Pb(OH)_6] \rightarrow 2NaOH + PbO_2\downarrow + 2H_2O$$

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 25ºС 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:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Карбонатна кислота є слабкою двохосновною кислотою:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 2{,}34\cdot10^{-6}$$

$$\xrightarrow{H^+} \qquad \xleftarrow{H^+}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = 2{,}14\cdot10^{-10}$$

$$\xrightarrow{H^+}$$

Мономерна слабка ортосилікатна кислота H_4SiO_4 здатна до чотирьохстадійної протолітичної взаємодії з водою:

$$H_4SiO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 6{,}31\cdot10^{-9}$$

$$\xrightarrow{H^+} \qquad \xleftarrow{H^+}$$

$$H_3SiO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = 5{,}37\cdot10^{-11}$$

$$\xrightarrow{H^+} \qquad \xleftarrow{H^+}$$

$$H_2SiO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSiO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad K_{a3} = 1\cdot10^{-12}$$

$$\xrightarrow{H^+} \qquad \xleftarrow{H^+}$$

$$HSiO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons SiO_4^{4-} + H_3O^+ \qquad K_{a4} = 5{,}01\cdot10^{-13}$$

$$\xrightarrow{H^+}$$

Метагерманатна кислота має властивості слабкої двохосновної кислоти: $K_{a1} = 5{,}37\cdot10^{-8}$; $K_{a2} = 5{,}25\cdot10^{-12}$.

Порівнюючи перші константи кислотності цих сполук можна зробити висновок, що найбільш кислотні властивості виявляє карбонатна кислота, а найменші – ортосилікатна:

	H_2CO_3	H_4SiO_4	H_2GeO_3
K_{a1}	$2{,}34\cdot10^{-6}$	$6{,}31\cdot10^{-9}$	$5{,}37\cdot10^{-8}$

кислотні властивості

$$\xleftarrow{\qquad\qquad} \qquad \xrightarrow{\qquad\qquad}$$

Останнє пояснює, чому можуть відбуваються в присутності повітря з часом перетворення натрій метасилікату і натрій ортосилікату у силіцій(IV) оксид і натрій карбонат:

$$Na_2SiO_3 + CO_2 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + SiO_2\downarrow$$

$$Na_4SiO_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons 2Na_2CO_3 + SiO_2\downarrow$$

Карбонатна кислота здатна до взаємодії з розчинами лугів з утворенням карбонатів або гідрогенкарбонатів:

$$H_2CO_3 + 2NaOH_{(к.)} \rightleftharpoons Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$H_2CO_3 + NaOH_{(р.)} \rightleftharpoons NaHCO_3 + H_2O$$

Можлива взаємодія цієї кислоти з її середніми солями з утворенням гідрогенкарбонатів:

$$H_2CO_3 + 2Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2NaHCO_3$$

$$H_2CO_3 + CaCO_{3(тв.)} \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_{2(розчин)}$$

До речі, останнє перетворення пояснює причину накопичення гідроген-карбонатів 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:

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

або при взаємодії алюміній карбіду з водою:

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

Силан отримують гідролізом магній силіциду:

$$Mg_2Si + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2\downarrow + SiH_4\uparrow$$

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 силіциду з амоній бромідом у середовищі рідкого аміаку:

$$Mg_2Si + 4NH_4Br \xrightarrow{170-200^\circ C} 2MgBr_2 + SiH_4\uparrow + 4NH_3\uparrow$$

Існує ще два способи добування силану з силіцій(IV) оксиду:

$$2SiO_2 + Li[AlH_4] \rightarrow 2SiH_4\uparrow + Al_2O_3 + Li_2O$$

і з силіцій(IV) хлориду у ефірному розчині при 0ºС:

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow SiH_4\uparrow + AlCl_3 + LiCl$$

Герман утворюється спільно зі сумішшю його гомологів Ge_nH_{2n+2} при взаємодії металевого германію з магнієм в присутності розведеної сульфатної кислоти:

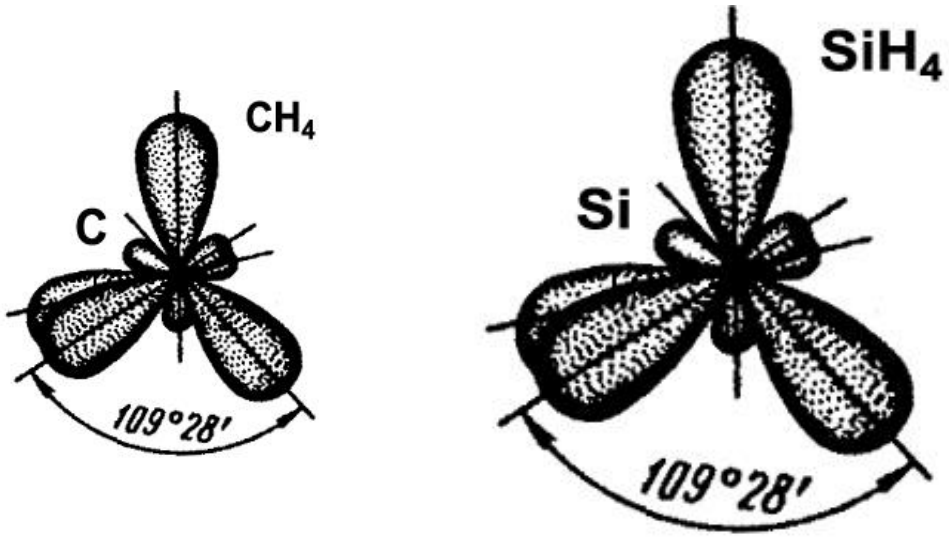
$$Ge^0 + 2Mg^0 + 2H_2^{+1}SO_4 \rightarrow Ge^{+4}H_4^{-1}\uparrow + 2Mg^{+2}SO_4$$

$+4\bar{e}$ $-8\bar{e}$ $+2\bar{e}$

$-4\bar{e}$

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 p-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».



а б

Рис. 4. . а, б. Схеми перекривання атомних орбіталей в молекулах ***CH_4*** та ***SiH_4***

Всі гідриди p-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 -161,5ºС і -52ºС. 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 695ºС він запалюється на повітрі:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

При температурі 1000ºС метан підлягає розкладу в електричній дузі з утворенням ацетилену:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

Силан має значно більшу хімічну активність. Цей гідрид реагує з гарячою водою в присутності каталітичних кількостей H_2SO_4 або $NaOH$:

$$SiH_4 + 2H_2O \xrightarrow{t} SiO_2\downarrow + 4H_2\uparrow$$

При температурі 400ºС він починає розкладатися на кремній та водень:

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2\uparrow$$

Концентрований розчин лугу перетворює цей гідрид у натрій ортосилікат:

$$SiH_4 + 4NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + 4H_2\uparrow$$

На повітрі силан запалюється при кімнатній температурі у присутності домішок вищих гомологів Si_nH_{2n+2}:

$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

При взаємодії з типовими окисниками виявляє властивості достатньо сильного відновника:

$$3SiH_4 + 8KMnO_4 \rightarrow 3SiO_2\downarrow + 8KOH + 8MnO_2\downarrow + 2H_2O,$$

при цьому відновні властивості силану перевищують такіж для метану і герману:

$$EO_2 + 8H^+ + 8\vec{e} \rightarrow EH_4 + 2H_2O$$

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:

$$EH_{4\,(г)} + 2H_2O_{(р)} \rightarrow EO_{2\,(тв.)} + 4H_{2(г)}$$

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 осади карбонатів, розчині 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 відновнення 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 структру й електричні властивості?
5. Які хімічні реакції лежат в основі промислових методів отримання олова та свинця?
6. Як змінюються температури кипіння у низці $\boldsymbol{CH_4–PbH_4}$? 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≡E?
8. Оцініть термодинамічну можливість перебігу за стандартних умов реакцій:

$$CH_{4\,(газ)} + 2H_2O_{\,(рід.)} \rightleftharpoons CO_{2\,(газ)} + 4H_{2\,(газ)},$$
$$SiH_{4\,(газ)} + 2H_2O_{\,(рід.)} \rightleftharpoons SiO_{2\,(газ)} + 4H_{2\,(газ)}.$$

9. Під час взаємодії кальцій карбіду з водою утворюється кальцій гідроксид і ацетилен, а при пропущенні парів води крізь розпечений кальцій карбід утворюються $CaCO_3$, CO_2 и H_2. Обчислить масі твердих и об'єми газоподібних продуктів за участю в реакціях 1 кг кальцій карбіду.
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 інший?

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 pH децімолекулярного 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 електроні 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 кришталь, топаз, аметист, агат, яшма?

28. Напишіть рівняння і вкажіть умови отримання натрій силікату взаємодією: а) кремнію з NaOH; б) SiO_2 з NaOH; в) SiO2 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 амфотерним? Чи є серед них оснóвние 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 неамфотерние основи? Покажіть рівняннями реакцій амфотерні властивості $Sn(OH)_2$ і $Pb(OH)_2$.
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. $SnCl_2$, $SnCl_4$
2. $GeCl_4$, Na_2CO_3
3. $Pb(NO_3)_2$, SiF_4
4. Na_2SnO_2, $Pb(CH_3COO)_2$
5. $SnCl_4$, Al_4C_3
6. SiF_4, $SnBr_2$
7. CaC_2, $Sn(NO_3)_2$
8. $Pb(NO_3)_2$, Na_2SiO_3
9. K_2CO_3, $SnSO_4$
10. Na_2SnO_3, $SnSO_4$.
11. $KHCO_3$, Na_2SiO_3

Рівняннями хімічних реакцій відобразіть можливість чи неможливість одночасного існування в розчинах сполук (іонів)

1. Al^{3+}, CO_3^{2-},
2. $CaCO_3$, CO_2, H_2O
3. Sn^{2+}, OH^-
4. HCO_3^-, OH^-
5. Cr^{3+}, CO_3^{2-},
6. Sn^{2+}, MnO_4^{2-}, H^+
7. Pb^{2+}, Cl^-
8. SiO_3^{2-}, H^+
9. Sn^{2+}, Cl^-
10. SnO_2, HCl
11. NH_4^+, CO_3^{2-}
12. PbO_2, HCl
13. NH_4^+, SiO_3^{2-}
14. SnS, Na_2S_2
15. Fe^{3+}, CO_3^{2-}, 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. $Sn(SO_4)_2$
6. H_4SiO_4
7. $KHCO_3$
8. K_2SnO_3
9. $Sn(OH)_2$
10. $Pb(OH)_2$
11. H_2GeO_3
12. $SnOHCl_3$
13. $PbOHNO_3$
14. SiF_4.
15. PbOHAc

Здійсніть переходи 1-16:

1. $C \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO$
2. $C \rightarrow CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 \rightarrow HCN \rightarrow KCN \rightarrow KSCN$
3. $Si \rightarrow Mg_2S \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Si$
4. $SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow Ca_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Si$

5. $SiO_2 \rightarrow Ca_2S \rightarrow SiH_4 \rightarrow H_2SiF_6 \rightarrow Na_2SiF_6 \rightarrow CaSiF_6 \rightarrow SiF_4$
6. $Sn^0 \rightarrow Sn^{2+} \rightarrow [Sn(OH)_4]^{2-} \rightarrow Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-}$
7. $Sn \rightarrow SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 \rightarrow SnS_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3 \rightarrow SnS_2 \rightarrow SnO_2$.
8. $Sn^0 \rightarrow SnCl_4 \rightarrow [SnCl_6]^{2-} \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} \rightarrow Sn^{4+} \rightarrow SnS_2$
9. $Sn^{2+} \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} \rightarrow Sn^{4+} \rightarrow SnS_2 \rightarrow SnS_3^{2-} \rightarrow SnS_2$
10. $Pb \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow PbO_2 \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow Pb(OH)_2$
11. $Pb^{2+} \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow PbO_2^{2-} \rightarrow PbO_2$
12. $Pb_3O_4 \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} \rightarrow Pb(NO_3)_2$
13. $Pb_2O_3 \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow PbO_2 \rightarrow Pb(OH)_4^{2-} \rightarrow PbCl_2$
14. $Pb \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow Na_4[Pb(OH)_6]$
15. $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbS \rightarrow PbSO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2$
16. $Ge \rightarrow H_2GeO_3 \rightarrow GeCl_4 \rightarrow GeO_2 \rightarrow GeS_2$.

Напишіть рівняння хімічних реакцій:

1. $CO + PdCl_2 + H_2O \rightarrow$
2. $Na_2S_2 + SnS \rightarrow$
3. $CO + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4. $CO + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
5. $HCN + O_2 \rightarrow$
6. $KCN + KClO + H_2O \rightarrow$
7. $Cu + HCl + KCN \rightarrow$
8. $Ag + HCl + KCN \rightarrow$
9. $Ge + KClO_3 + KOH \rightarrow$
10. $Ge + NaOH + H_2O_2 \rightarrow$
11. $Sn + KOH + H_2O \rightarrow$
12. $Pb + KOH + H_2O \rightarrow$
13. $Ge + HNO_3 + HCl \rightarrow$
14. $Sn + HNO_3 + HCl \rightarrow$
15. $SiH_4 + H_2O \rightarrow$
16. $C_2H_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
17. $Si_2H_6 + H_2O \rightarrow$
18. $GeH_4\ AgNO_3 + H_2O \rightarrow$
19. $Pb(NO_3)_2 + NaClO + NaOH \rightarrow$
20. $GeS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow$
21. $Pb_3O_4 + NaClO \rightarrow$
22. $PbS + O_2 \rightarrow$
23. $Pb_2O_3 + HCl \rightarrow$
24. $GeS + HNO_3к$
25. $Pb_3O_4 + HNO_3 \rightarrow$
26. $SnS + S + Na_2CO_3 \rightarrow$
27. $Sn^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$
28. $C_2H_5OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
29. $PbO_2 + H_2SO_4р \rightarrow$
30. $C_3H_7OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
31. $SnCl_2 + KClO_3 + KOH \rightarrow$
32. $Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow$
33. $Mn^{2+} + Pb_3O_4 + H^+ \rightarrow$
34. $PbO_2 + Sn^{2+} + OH^- \rightarrow$
35. $SnCl_2 + NaBiO_3 + HCl \rightarrow$
36. $Sn + HNO_3к \rightarrow$
37. $SnCl_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow$
38. $SnCl_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow$
39. $SnCl_2 + NH_2OH + NaOH \rightarrow$
40. $Na_2SnS_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow$
41. $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow$
42. $CS_2 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$
43. $Sn^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow$
44. $Na_2GeS_3 + HCl \rightarrow$

45. $SnCl_2 + HNO_3 + HCl \rightarrow$
46. $Si + NaOH + H_2O \rightarrow$
47. $SnS + K_2S + O_2 + H_2O \rightarrow$
48. $Si + HNO_3 + HF \rightarrow$
49. $Na_2SnS_3 + HCl \rightarrow$
50. $Pb_3O_4 + HNO_{3\ р} \rightarrow$
51. $Na_2S + SnS_2 \rightarrow$
52. $Pb_3O_4 + HBr \rightarrow$
53. $Pb_2O_3 + HI \rightarrow$
54. $PbO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
55. $Pb_3O_4 + HCl_{(конц)} \rightarrow$
56. $Pb_3O_4 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow$
57. $Pb_3O_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
58. $Pb_3O_4 + KCrO_2 + KOH \rightarrow$
59. $Pb_3O_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
60. $SnSO_4 + Br_2 \rightarrow$
61. $CS_2 + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow$
62. $Sn^{2+} + ClO^- + OH^- \rightarrow$
63. $Sn^{2+} + ClO_3^- + H^+ \rightarrow$
64. $PbO_2 + Mn^{2+} + OH^- \rightarrow$
65. $SnCl_2 + Br_2 \rightarrow$
66. $Sn(NO_3)_2 + BiCl_3 + KOH \rightarrow$
67. $Sn + HNO_{3\ \text{дуже розб.}} \rightarrow$
68. $PbO + Ca(ClO)_2 \rightarrow$
69. $SnCl_2 + Na_3AsO_4 + HCl \rightarrow$
70. $SnCl_2 + KBrO_3 + HCl \rightarrow$
71. $PbO + O_3 \rightarrow$
72. $Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow$

4.9 Розрахункові задачі з теми «р-елементи IVA групи періодичної системи»

1. Об `єм вуглекислого газу, отриманий при спалюванні 200 г коксу, склав 358,4 л за нормальних умов, чому дорівнює масова частка Карбону в коксі ?
2. Визначте ентальпію реакції горіння метану і обчисліть його теплотворну здатність в кДж/м^3 і в кДж/кг. Який об'єм природного газу, що містить 95% CH4, необхідно спалити для отримання одного мільйона кДж тепла?
3. Зразок мармуру масою 10,5 г при взаємодії з хлоридною кислотою виділяє 2,24 л CO_2 (н.у.). Визначте масову частку кальцій карбонату в цьому зразку мармуру.
4. При прожаренні 200 кг вапняку виділилося 38 м^3 CO_2 (н.у.). Визначте масову частку домішок у вапняку.
5. 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.
6. Вуглекислий газ, що утворився при дії хлориднлї кислоти на 28,5 г магнезиту, поглинений розчином NaOH. При цьому маса розчину збільшилася на 13,75 г. Визначте масову частку $MgCO_3$ в магнезит.
7. Крізь розчин (маса 100 г), що містить 7,4% кальцій гідроксиду, пропустили 3 л CO_2 (н.у.). Які солі при цьому утворилися і чому

дорівнюють їх маси? Яка з солей випала в осад, а яка залишилася в розчині?

8. У вогнегаснику знаходиться 10 л 8%-го розчину $NaHCO_3$ (ρ = 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?
9. Напишіть рівняння розкладу натрій гідрокарбонату при 100ºС. Де використовується ця реакція? Чому дорівнює об'єм газів, що виділяються при нагріванні 100 г $NaHCO_3$?
10. При згорянні газової суміші силану і карбон(II) оксиду утворюється деякий газ і 12 г твердого продукту. При пропущенні отриманого газу крізь розчин $Ca(OH)_2$ утворюється 20 г осаду. Визначте об'єм вихідної газової суміші і об'ємні частки SiH_4 і CO в ній.
11. Яка маса піску (98% SiO_2) і який об'єм 40%-ї HF (ρ = 1,129 г/мл) будуть теоретично необхідні для отримання 112 л (н.у.) газоподібного силіцій(IV) фториду?
12. Обчисліть маси піску (96% SiO_2) і соди (98% Na_2CO_3), необхідні для отримання 200 кг натрій силікату.
13. 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 SiO2, яка не вступила в реакцію.
14. Чим відрізняється кришталь від інших стекол? Які маси поташу, оксиду свинцю (II) і SiO_2 будуть потрібні для отримання 100 кг кришталю, якщо його склад виражається формулою $K_2Ox3PbOx6SiO_2$?
15. Який об'єм KOH з молярною концентрацією 0,5 моль/л необхідно додати до 0,3 л 4%-го розчину $SnCl_2$ (ρ = 1,03 г/мл) для того щоб останій повністю перетворити у $K_2[Sn(OH)_4]$?

5 p-ЕЛЕМЕНТИ IIIA ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

5.1 Знаходження в природі

У вільному стані елементи IIIA – 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 елементу. 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 вивітрюванні 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 елементу (масова доля, яка надається в відсотках)	Мінерали до складу яких входять елементи
B	$2 \cdot 10^{-3}$	$Na_2B_4O_7$ – бура, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ – керніт, H_3BO_3 – сасолін, вода соляних озер та морська вода.
Al	7,6	$K[AlSi_3O_8]$ – ортоклаз, $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ – каолін, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ – боксит, (Na, K) $[AlSiO_4]$ – нефелін, $K[Al_3(OH)_6(SO_4)_2]$ - алуніт, Al_2O_3 –

		корунд, $Na_3[AlF_6]$ - криоліт
Ga	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$CuGaS_2$ – галіт, зустрічається, як домішка (до 0,1%) в сфалериті ZnS, зола деяких вугіллів, зустрічається, як домішка в бокситі $Al_2O_3\cdot nH_2O$ і нефеліні (Na, K) $[AlSiO_4]$
In	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$CuInS_2$ – рокезит, $(CuZnFe)_3InS_4$ сакураніт, $FeIn_2S_4$ - індит
Tl	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$TlAlS_2$ – корандит, Tl_2O_3 – авіценіт, який накопичується у фільтрах при очистки 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:

$$B_2O_3 + 2Al \xrightarrow{800\text{-}900^\circ C} 2B + Al_2O_3$$

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

$$KBF_4 + 3Na \xrightarrow{t^\uparrow} KF + B + 3NaF$$

гідрогентермії :

$$2BCl_3 + 3H_2 \xrightarrow{800\text{-}1200^\circ C} 2B + 6HCl$$

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{1000\text{-}1200^\circ C} 2B + 6HBr$$

крекінгом його сполук з Гідрогеном або з Іодом:

$$B_2H_6 \xrightarrow{300\text{-}550^\circ C} 2B + 3H_2$$

$$2BI_3 \xrightarrow{t>700^\circ C} 2B + 3I_2$$

або електролізом розплавів галогенідів:

$$2BF_3 \rightarrow 2B + 3F_2\uparrow$$

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 $Na_3[AlF_6]$ дозволяє знизити температуру електролізу до 950-990°С і забезпечує електропровідність розплаву. Складні реакції які відбуваються на електродах умовно можна передати рівняннями:

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

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 :

$$Ga_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{700°C} 2Ga + 3H_2O$$

або електролізом відповідного хлориду:

$$2GaCl_3\ (розчин) \rightarrow 2Ga\downarrow(катод) + 3Cl_2\uparrow(анод)$$

Методи добування індію дуже схожі на попередні. Це гідроген- або карботермія:

$$In_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{700°C} 2In + 3H_2O$$

$$In_2O_3 + 3C_{(графіт)} \xrightarrow{800-900°C} 2In + 3CO$$

або електроліз розчину індій(III) сульфату:

$$2In_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 4In_{(катод)} + 3O_2\uparrow(анод) + 6H_2SO_4$$

Металевий талій добувають або термолізом талій(I) оксиду:

$$2Tl_2O_{(тв.)} \xrightarrow{t>1300°C} 2Tl_2O_{(газ)} \rightarrow 4Tl + O_2$$

або гідрогентермією цього оксиду, або талій (хлориду):

$$Tl_2O + H_2 \xrightarrow{t>500°C} 2Tl + H_2O$$

$$2TlCl + H_2 \xrightarrow{650-750°C} 2Tl + 2HCl$$

або електролізом водного розчину талій(I) сульфату:

$$2Tl_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 4Tl\downarrow(катод) + O_2\uparrow(анод) + 2H_2SO_4$$

5.3. Прості речовини р-елементів ІІІ-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 угрупування атомів бору можна вважати, що в цій сполуці атоми бору мають координаційне число 5.

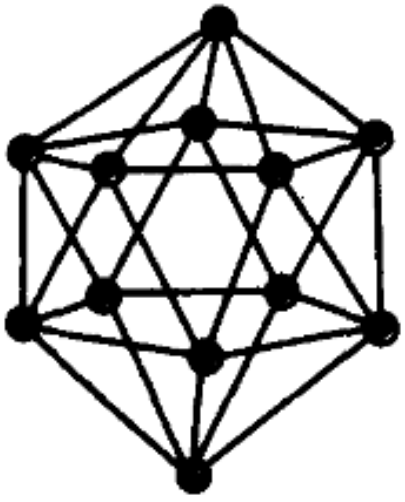


Рис. 5.1. Ікосаедричне угрупування атомів B_{12}

Тип хімічного зв'язку в цій сполуці можна віднести до ковалентного неполярного.

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.

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.

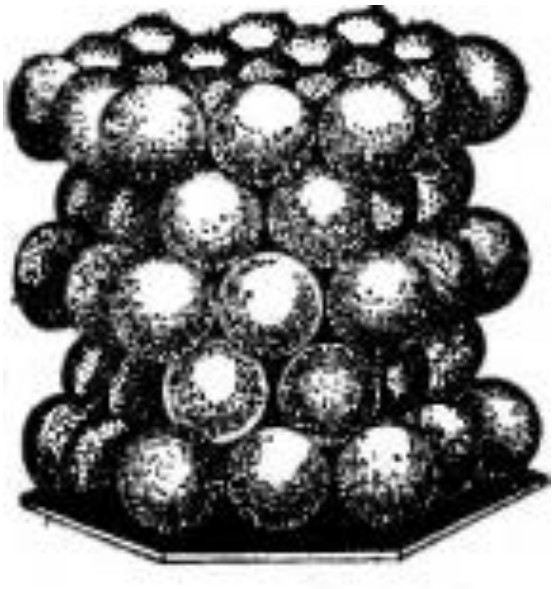


Рис. 5.2. Гексагональна найщільніша упаковка атомів

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/см^3 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 10^{-10} м. Густина 2,7 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 г/см^3, а рідкий – 6,09 г/см^3.

Індій. Сріблясто-білий метал, який не тьмяніє на повітрі, легкоплавкий та дуже м'який; густина 7,31 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'якіший 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 г/см^3. Назву елемент отримав завдяки світло-зеленій смузі 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 p-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 B^{3+} в кристалічному стані, або в розчині пояснюється тим, що переходи $\boldsymbol{B \rightarrow B^{+} \rightarrow B^{2+} \rightarrow B^{3+}}$ 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 B^{3+} з будь якими аніонами не буде компенсувати зазначені вище затрати енергії.

Різке зниження температури плавлення при переході від бору до алюмінію (2250→660°С) пояснюється зміною атомної кристалічної решітки в простій сполуці B_{12} 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^{0}С починає реагувати з парами води:

$$B + 3H_2O \rightarrow B_2O_3 + 3H_2\uparrow$$

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:

$$2(Al, Hg) + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow + 2Hg\downarrow$$

Деякі властивості ρ-елементів ІІІ-ої групи і відповідних простих речовин наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Властивості	$_5B$	$_{13}Al$	$_{31}Ga$	$_{49}In$	$_{81}Tl$
Радіус атома, нм	91	143	139	166	171
Енергія іонізації, $E \rightarrow E^+ + e$, еВ	8,3	5,99	6,0	5,79	6,11
Електронегативність	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Температура плавлення, ^{0}С	2250 (β-модифікація)	660	30	157	304
Стандартний окисний потенціал в розчині (E^{3+}/E^0), В	*	-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:

$$2Ga + 6H_2O_{(гор)} \rightarrow 2Ga(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

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 ΔG^0_{298} реакцій взаємодії цих простих речовин з молекулярним хлором:

$$2E_{(тв)} + 3Cl_{2(г)} \rightarrow 2ECl_{3(тв)}$$

де ECl_3 відповідно:	BCl_3*	$AlCl_3$	$GaCl_3$	$InCl_3$	$TlCl_3$
$\Delta G^0_{298\ х.р}$, 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 «–» 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 $B(OH)_3$ – слабка кислота. Гідроксиди $Al(OH)_3$ і $Ga(OH)_3$ виявляють амфотерні властивості, а $In(OH)_3$ 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 p-елементів III-ої групи

Атоми p-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 стійки 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:

$$_{81}Tl[Xe]\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^1.$$

Вважають що при збуджені атомів талію внаслідок релятивіського 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 p-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:

$$Tl_2O_3 \rightarrow Tl_2O + O_2\uparrow$$

Талій(III) оксид можна відновити воднем при 150-185 °C з утворенням того ж оксиду:

$$Tl_2O_3 + 2H_2 \rightarrow Tl_2O + 2H_2O\ .$$

Вище 125ºС талій(I) гідроксид втрачає воду і перетворюється в відповідний оксид:

$$2TlOH \rightarrow Tl_2O + H_2O$$

В більш жорстких умовах (t = 300-360ºС) талій(I) карбонат і талій(I) нітрат (t = 250-300ºС) також перетворюються в цей оксид:

$$Tl_2CO_3 \rightarrow Tl_2O + CO_2 \uparrow$$

$$4TlNO_3 \rightarrow 2Tl_2O + 4NO_2 + O_2 \uparrow$$

Талій(I) гідроксид можна отримати при взаємодії відповідного оксиду з водою при звичайних умовах:

$$Tl_2O + H_2O \rightarrow 2TlOH$$

або за допомогою реакції обміну:

$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2TlOH + BaSO_4\downarrow$$

Талій в вигляді компактного металу не реагує з водою при звичайних умовах, але в присутності кисню при нагріванні до 50-70ºС цей метал починає повільно розчинюватися у воді:

$$4Tl + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4TlOH$$

Будова оксиду і гідроксиду талію(I)

Структура Tl_2O уявляє собою політип структури анти – $CdCl_2$ з двенадцатишаруватої 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 303ºС. В високому вакууму при температурі 300 ºС починається його сублімація. Талій(I) гідроксид кристалізується у вигляді жовтих гілок, які легко темніють при освітленні. Гідроксид має температуру плавлення 125ºС з розкладом.

Tl_2O – основний оксид. Реагує з водою з утворенням відповідного гідрооксиду, здатен реагувати з розчинами розведеної нітратної та хлоридної кислоти:

$$Tl_2O + HCl_{(розв.)} \rightarrow 2TlCl\downarrow + H_2O$$

$$Tl_2O + 2HNO_3 \rightarrow 2TlNO_3 + H_2O$$

При температурі 250-325 ºС відновлюється карбон(II) оксидом до металевого талію:

$$Tl_2O + CO \rightarrow 2Tl + CO_2\uparrow$$

Талій(I) гідроксид – сильна основа, $К_в$ = 6,61 (для порівняння $К_в$(LiOH) = 2,29). Добре розчиняються у воді: 34,4 г в 100 г H_2O при 18 ºС. Розчин цього гідроксиду поглинає карбон(IV) оксид з повітря:

$$TlOH_{(розв.)} + CO_2 \rightarrow TlHCO_3\downarrow$$

$$2TlOH + CO_2 \rightarrow Tl_2CO_3\downarrow + H_2O, \textit{ (в етанолі)},$$

реагує з розчинами кислот і амфотерних гідроксидів:

$$TlOH + HNO_{3(розв.)} \rightarrow TlNO_3 + H_2O$$

$$2TlOH_{(конц.)} + Zn(OH)_2 \rightarrow Tl_2[Zn(OH)_4]$$

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 ºС починається розклад цього гідроксиду на оксид і воду:

$$2TlOH_{(кр.)} \rightarrow Tl_2O_{(кр.)} + H_2O_{(г.)} \qquad \Delta G_{298}=5\text{кДж}$$

В цьому перетворені ***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***:

$$2RbOH_{(кр)} \rightarrow Rb_2O_{(кр)} + H_2O_{(г)} \qquad \Delta G_{298}= 206\text{ кДж}$$

Катіон талію(I) в водних розчинах є помітно стійкішою часткою, ніж Tl^{3+}:

$$Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^+ \qquad E^0= +1{,}25\text{ В}$$

однак під дією сильних окисників сполуки талію(I) за звичайних умов переходять у сполуки зі ступеням окиснення +3:

$$2TlOH + 2Cl_2 + 4NaOH \rightarrow Tl_2O_3\downarrow + 4NaCl + 3H_2O$$

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 ºС:

$$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

Діаспор – алюміній метагідроксид, в більш жорстких умовах (360-375ºС) також підлягає дегідратації з утворенням відповідного оксиду:

$$2AlO(OH) \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$$

Галій(III) оксид отримати при термолізі галій(III) нітрату при 110-200ºС:

$$4Ga(N^{+5}O_3^{-2})_3 \rightarrow 2Ga_2O_3 + 12N^{+4}O_2\uparrow + 3O_2^0\uparrow$$
$$-1\bar{e} \qquad +4\bar{e}$$

а індій(III) оксид при розкладі відповідного сульфату при його нагріванні вище 600ºС:

$$2In_2(S^{+6}O_4^{-2})_3 \rightarrow 2In_2O_3 + 6S^{+4}O_2\uparrow + 3O_2^0\uparrow$$
$$-2\bar{e} \qquad +4\bar{e}$$

Талій(III) хлорид при під дією гарячої води підлягає повному гідролізу:

$$2TlCl_3 + 3H_2O_{(гор)} \rightarrow Tl_2O_3\downarrow + 6HCl$$

Загальним способом добування оксидів цих елементів можна вважати схему:

$$2\,E(OH)_{3(кр)} \rightarrow E_2O_{3(кр)} + 3H_2O_{(г)}$$

Розрахунки вказують, що для:

	$B(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	$Tl(OH)_3$
$\Delta G^0_{х.р.}$ 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 H_3BO_3.

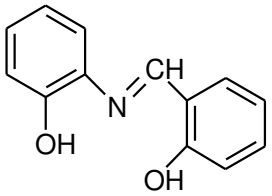
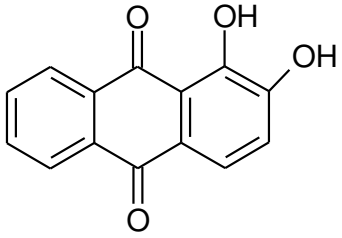
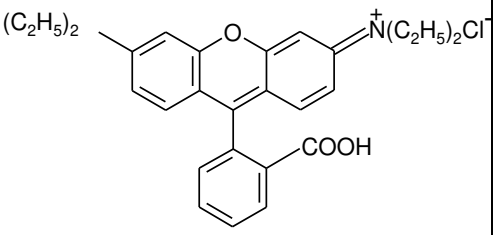
Найбільш практичне застосування мають бор(III) оксид і алюміній оксид. Обидва оксиди у промислових масштабах отримують при дегідратації відповідних гідроксидів: отримання B_2O_3 (див. стор. 41), для отримання Al_2O_3 необхідна температура вище 575 ºС:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

5.5 Аналітичні реакції на сполуки р-елементів III групи

Таблиця 5.3

Іон або молекула	***Реагент***	***Аналітичний ефект***
BO_2^-, $[B(OH)_4]^-$, $B_4O_7^{2-}$, H_3BO_3	Суміш концентрованої сульфатної кислоти і метанолу або етанолу: $H_2SO_{4к}$ + $CH_3OH(C_2H_5OH)$	Розчин сполуки бору випаровують у фарфоровому тиглі до сухого стану, потім додають $H_2SO_{4(к)}$ і $CH_3OH(C_2H_5OH)$ і підпалюють. Ефіри борної кислоти $B(OH)_3$, які утворюються забарвлюють полум'я у зелений колір.
Al^{3+} $[Al(OH)_6]^{3-}$	Водний розчин аміаку або натрій (калій) карбонату: $NH_3{\cdot}H_2O$ або Na_2CO_3 (K_2CO_3) Газоподібний карбон(IV) ок-	Утворюється білий драглистий осад $Al(OH)_3$, який розчинюється в лугах і кислотах

	сид: CO_2	
Ga^{3+}	Саліциліден-о-амінофенол: 	У мікропробірці до розчину сполуки галію додають хлоридну кислоту, потім буферну суміш CH_3COOH + CH_3COONa, потім розчин саліциліден-о-амінофенолу в етанолі; з'являється жовта флуоресценція в ультрафіолетовому світлі.
In^{3+}	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 слабкооцтовокислим). Вологу пляму утримують в пару 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.
Tl^{3+}	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 ІІІ групи ПС»

1. Проаналізуйте характер зміни атомних радіусів, енергій іонізації, спорідненості до електрону й електронегативності атомів від B 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 метод алюмотермії? Напишіть рівняння реакцій. Чому за цим методом не отримують молібден та вольфрам?

8. Запропонуйте методику лабораторного отримання Al_2O_3 з $Al(NO_3)_3$; $Al_2(SO_4)_3$ з Al_2O_3; $KAlO_2$ з галунів; основної солі з $AlCl_3$.

9. Довести, що в рядах Ga_2O_3 – In_2O_3 – Tl_2O_3 і $Ga(OH)_3$ – $In(OH)_3$ – $Tl(OH)_3$ термічна стабільність і основні властивості збільшуються.

10. Як й чому змінюється ступінь гідролізу у низці солей $Al(NO_3)_3$– $Ga(NO_3)_3$– $In(NO_3)_3$– $Tl(NO_3)_3$ в розчинах з однаковою концентрацією? Яка з солей, $TlNO_3$ або $Tl(NO_3)_3$, гідролізує сильніше й чому?

11. Чи можна отримати алюміній сульфід змішуванням водних розчинів алюміній сульфату и натрій сульфіду? Чому? Які солі алюмінію не можливо отримати у водних розчинах? Напишіть рівняння відповідних реакції.

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 найпростійшого 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 фтороводородной 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 700ºС. Понад 1200ºС 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 розплавленої сумішшю $KNO_3 + Na_2CO_3$. 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 сульфіду? Напишіть рівняння усіх запропонованих реакції.

28. Як взаємодіє алюміній з розведеною H_2SO_4 і концентрованої 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, хлоридної кислотою, царскою 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:

1. $B_2O_3 \rightarrow B_2H_6 \rightarrow$ бура $\rightarrow KBF_4$;
2. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \xrightarrow{HCl} \boldsymbol{X} \xrightarrow{\text{гліцерин}} \boldsymbol{Y} \rightarrow B_2O_3 \rightarrow B \rightarrow B_2H_6$;

3. $AlCl_{3\ (розчин)} \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al \rightarrow AlCl_{3\ (безводний)} \rightarrow Al_2S_3$;
4. $Al \rightarrow Na_3AlO_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow [Al(OH)_2]_2SO_4 \rightarrow AlCl_3$;
5. $Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al(OH)_3$;
6. $Al \rightarrow AlN \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Al \rightarrow KAlO_2 \rightarrow Al_2O_3$;
7. $Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al$;
8. $Al \rightarrow AlCl_3 \rightarrow AlH_3 \rightarrow Li[AlH_4] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al$;
9. $Al \rightarrow Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow KAl(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$;
10. натрій алюмінат $\rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$;
11. $In \rightarrow In_2O_3 \rightarrow InCl_3 \rightarrow In_2(SO_4)_3 \rightarrow In_2S_3$;
12. $Tl \rightarrow Tl_2O_3 \xrightarrow{HCl} \boldsymbol{X} \xrightarrow{h\nu} \boldsymbol{Y} \rightarrow TlCl_3 \xrightarrow{t^\uparrow} \boldsymbol{Z}$

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. $B + KOH + H_2O_2 \rightarrow$
2. $B_2H_6 + NaH \rightarrow$
3. $B + HNO_3 \rightarrow$
4. $B_4H_{10} + KMnO_4 \rightarrow$
5. $B + SiO_2 \rightarrow$
6. $Na[BH_4] + H_2SO_4(розв) \rightarrow$
7. $B + NaOH + O_2 \rightarrow$
8. $Na[BH_4] + I_2 \rightarrow$
9. $B + P_4O_{10} \rightarrow$
10. $B_2H_6 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
11. $B + Ce(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow$
12. $K[BF_4] + Na \rightarrow$
13. $B_2O_3 + C + Cl_2 \rightarrow$
14. $H_3BO_3 + NaOH_{(розчин)} \rightarrow$
15. $B_2H_6 + Cl_2 \rightarrow$
16. $NaBO_2 + H_2O_2 + H_2O \rightarrow$
17. $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$
18. $Ca(BS_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
19. $B_2O_3 + P_4O_{10} \rightarrow$
20. $Al + NH_3 \rightarrow$
21. $B_2O_3 + CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
22. $Al_4C_3 + H_2O \rightarrow$
23. $B_2O_3 + C + Cl_2 \rightarrow$
24. $Al + KOH + H_2O \rightarrow$
25. $B_2Cl_4 + HClO \rightarrow$
26. $Al + NaOH_{(розплав)} \rightarrow$
27. $AlCl_3 + NH_3 + H_2O \rightarrow$
28. $Al + NaNO_3 + KOH + H_2O \rightarrow$
29. $Al + KMnO_4 + HCl \rightarrow$
30. $Al_2O_3 + K_2CO_3 \rightarrow$
31. $Ga_2S + HNO_3 \rightarrow$
32. $Al_2O_3 + KOH + H_2O \rightarrow$
33. $Ga + H_2O + NaOH \rightarrow$
34. $Na_3[Al(OH)_6] + CO_2 \rightarrow$
35. $Tl_2(SO_4)_3 + KI \rightarrow$
36. $AlN + HCl_{(надлишок)} \rightarrow$
37. $In_2S + HNO_3 \rightarrow$
38. $Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$
39. $In_2S_3 + H_2 \rightarrow$
40. $Al_2S_3 + KOH_{(надлишок)} + H_2O \rightarrow$
41. $InCl_3 + Li[AlH_4] \rightarrow$
42. $Li[AlH_4] + H_2O \rightarrow$
43. $Tl + HCl \rightarrow$
44. $Tl_2(SO_4)3 + H_2S \rightarrow$
45. $TlNO_3 + KOH + Cl_2 \rightarrow$
46. $TlOH + H_2O_2 \rightarrow$

47. $Tl_2SO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
48. $TlCl + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow$
49. $TlCl + HClO \rightarrow$
50. $TlCl + HClO_3 \rightarrow$
51. $Tl_2SO_4 + SO_2 \rightarrow$
52. $Tl_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
53. $Tl_2SO_4 + Br_2 + KOH \rightarrow$
54. $Tl_2S + HNO_3 \rightarrow$

5.7 Розрахункові задачі з теми «Хімія р-елементів ІІІ групи ПС»

1. Яка маса борної кислоти, і який обєм 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 27ºС.
4. Борна кислота – тверда кристалічна речовина. Її коефіцієнт розчинності в воді дорівнює 4,9 (20ºС) і 39,7 (100ºС). Обчисліть масову частку її насичених розчинів при 20ºС й при 100ºС. Обчисліть молярну концентрацію насиченого розчину при 20°С, приймаючи що його густина рівна густині води.
5. Борвмісними солями є метаборати, наприклад $NaBO_2$ і тетраборат, наприклад $Na_2B_4O_7$. Які кислоти можна отримати з цих солей? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Обчисліть масу ортоборатної кислоти, що утворюється з 1 кг бури $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ при її взаємодії з розчином сульфатної кислоти.
6. Обчисліть масу ортоборатної кислоти і обєм розчину натрій карбонату (ω = 10%, ρ = 1102 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. З 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 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ отримують окисленням суміші розчинів бури і NaOH гідроген пероксидом. Обчисліть масу бури, омлбєм г 30% -го розчину NaOH ($\rho = 1,33$ г/мл) і обєм 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/дм^3 потрібно, щоб осадити у вигляді $Al(OH)_3$ 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/см^3). 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 тетрагідроксоалюмінату і гексагідроксоалюмінату 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 (ДР = $1,6 \cdot 10^{-32}$). 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 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. 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 B_2O_3 -Al_2O_3 - Ga_2O_3 - In_2O_3 - Tl_2O_3 - Tl_2O? 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 (М =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 $KAl(SO_4)_2$.
31. У невідомій речовині масова частка Бору - 40,3%, Гідрогену - 7,5%, Нітрогену - 52,2%. Пари цієї речовини масою 6,78 г за 60°С 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°С. 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: $Al_2(SO_4)_3 + 3Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3PbSO_4$.
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 BaO. Яка маса барію буде отримана при взаємодії оксидного концентрату масою 600 г (ω(BaO) = 91,8%) з технічним алюмінієм масою 100 г (ω(Al) = 98,55%)?
41. Визначить масу технічного алюмінія (ω(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 порошків 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) сульфіду $5{,}75 \cdot 10^{-74}$. 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 сульфіду. 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 порошків алюмінію, магнію і піску, якщо відомо, що при обробці 2,5 г суміші розчином їдкого 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