

Неорганическая ХИМИЯ Самоучитель



Серия книг Е. Френкель — новое слово в самообразовании. Занимаюсь с учениками с совершенно разной подготовкой по методике автора уже несколько лет. Кому-то нужно было просто подтянуть знания, кому-то подготовиться к поступлению на химический факультет. И во всех случаях эта методика работает! Очень благодарен автору.

Виталий, репетитор по химии, Москва

Пособий по химии. Учусь в 11 классе, готовлюсь поступать в вуз. Нравится то, что в книгах очень много заданий и упражнений для самопроверки.

Мария, школьница, Воронеж

Нужно было подтянуть сына по химии, так как этот предмет совсем никак ему не давался. У меня в школе тоже были сложности с освоением этого предмета. Хотелось наконец-то ее понять и помочь сыну. Могу с уверенностью сказать, что, какой бы ни была ваша подготовка, вы сможете понять и полюбить химию благодаря методике автора!

Екатерина, домохозяйка, Хабаровск

Средняя и старшая школа Лучшие методики обучения

Е. Н. Френкель

Неорганическая Самоучитель

Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию



УДК 54(075.4) ББК 24я7 Ф86 Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Научный рецензент:

Френкель Ефим Эликович, кандидат химических наук, профессор (кафедра химии Вольского военного института материального обеспечения)

Френкель, Евгения Николаевна.

Ф86

Неорганическая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию / Е. Н. Френкель. — Москва: Издательство АСТ, 2018. — 318,[1] с. — (Средняя и старшая школа. Лучшие методики обучения).

ISBN 978-5-17-983215-7

Самоучитель основан на методике, которую автор с успехом использует более 20 лет. С помощью этой методики множество школьников смогли поступить на химические факультеты и в медицинские вузы. Самоучитель особенно полезен ученикам 11 класса, которые повторяют неорганическую химию, а также тем, кто готовится к ЕГЭ по химии и хочет получить отличную оценку на экзаменах.

Встретившись со сложными вопросами, которые вызывают затруднения, вы сразу же получите помощь в виде комментариев, объяснений, примеров. В конце каждой главы приводятся проверочные задания и упражнения для закрепления материала.

Книга в доступной форме позволяет ПОНЯТЬ этот интересный и сложный предмет, а выпускникам — подготовиться к ЕГЭ.

Книга будет полезна родителям, которые заботятся об образовании детей, репетиторам, студентам и преподавателям и всем, кто хочет понимать химию, и, конечно же, всем школьникам.

Макет подготовлен редакцией



ОГЛАВЛЕНИЕ

От автој	ра9
Введени	e 12
	РАЗДЕЛ 1. МЕТАЛЛЫ
Глава 1.	Общие свойства металлов
1.1.	Внутреннее строение металлов
1.2.	Химические свойства металлов
1.3.	Способы получения металлов
1.4.	Задачи, в которых указывается изменение массы (Дт) вещества
Глава 2.	s-Элементы41
2.1.	Водород
2.2.	Вода
2.3.	Щелочные металлы
2.4.	Щёлочноземельные металлы
2.5.	Жёсткость воды
	Задачи по теме «Количественный состав растворов и смесей»
2.7.	Задачи на «избыток — недостаток»
Глава 3.	d-Элементы
3.1.	Обзор и характеристика d-элементов
3.2.	Подгруппа меди88

6 Оглавление

3.3.	элементарные сведения о комплексных соединениях92
3.4.	Степени окисления хрома
	и свойства соединений хрома94
3.5.	Свойства железа и его соединений
3.6.	Получение железа (чугуна и стали)111
Глава 4	. р-Элементы. Алюминий
4.1.	Общий обзор р-элементов
4.2.	Строение атома и свойства алюминия120
	РАЗДЕЛ 2. НЕМЕТАЛЛЫ
Глава 5	. р-Элементы IV группы. Углерод и кремний
5.1.	Обзор р-элементов IV группы
5.2.	Строение атома и степени окисления углерода 138
5.3.	Аллотропия углерода
5.4.	Свойства углерода
5.5.	Углерод как компонент топлива
5.6.	Оксиды углерода. Угольная кислота и её соли 151
5.7.	Кремний в природе
5.8.	Строение атома и свойства кремния
5.9.	Кремниевая кислота и силикаты
5.10.	Силикатная промышленность. Применение кремния и его соединений 167
Глава 6	. р-Элементы V группы. Азот и фосфор
6.1.	Обзор р-элементов V группы
6.2.	Строение атома и степени окисления азота 180
6.3.	Азот в природе. Свойства азота
6.4.	Свойства аммиака и солей аммония
6.5.	Кислородные соединения азота192

Оглавление 7

6.6.	Азотная кислота и её соли
6.7.	Элементарные сведения о производстве азотной кислоты
6.8.	Строение атома и свойства фосфора
6.9.	Кислородные соединения фосфора
6.10.	Фосфор в природе. Значение и применение 213
6.11.	Задачи на установление формулы вещества 216
Глава 7	. р-Элементы VI группы. Кислород и сера
7.1.	Обзор р-элементов VI группы
7.2.	Кислород в природе. Значение кислорода234
7.3.	Аллотропия кислорода. Озон
7.4.	Строение атома и свойства кислорода. 237
7.5.	Сера в природе
7.6.	Строение атома и свойства серы
7.7.	Сероводород
7.8.	Сернистый газ и сернистая кислота
7.9.	Серный ангидрид и серная кислота
7.10.	Элементарные сведения о производстве серной кислоты
Глава 8	. р-Элементы VII группы. Галогены
8.1.	Обзор p-элементов VII группы
8.2.	Строение атомов и степени окисления галогенов 272
8.3.	Свойства галогенов
8.4.	Водородные соединения галогенов. 283
8.5.	Галогены в природе. Значение галогенов
8.6.	Задачи, в которых учитывается «выход» полученного вещества
Систем	а повторения изученного материала

8 Оглавление

Упражнения для повторения	4
Качественные реакции на катионы, анионы и некоторые вещества	7
Окрашивание пламени некоторыми ионами	2
З адания ЕГЭ	3
Тривиальные названия некоторых неорганических соединений	7
Литература	9

От автора

Уважаемый читатель!

Предлагаемый вашему вниманию *Самоучитель* — не обычный учебник. В нём не просто излагаются какие-то факты, не просто описываются свойства веществ, как в обычном учебнике. Эта книга **объясняет и учит**, особенно если вы не можете или стесняетесь обратиться за разъяснениями к учителю.

Самоучитель имеет два уровня сложности. Самоучитель первого уровня сложности издан одной книгой: Химия. Самоучитель. Книга для тех, кто хочет сдать экзамены, а также понять и полюбить химию (Е. Н. Френкель, «Издательство АСТ», 2017). В дальнейшем, если у вас будут возникать затруднения, я буду ссылаться на эту книжку, именуя её «Химия. Самоучитель (1-й уровень)» или «Самоучитель 1». А чтобы таких затруднений не было, желательно вначале ознакомиться именно с ней, а затем изучать аналогичный раздел Самоучителя второго уровня, который объясняет многие правила и алгоритмы, изложенные в Самоучителе 1.

Предлагаемая вам книга — вторая часть Самоучителя второго уровня сложности. Главы в ней расположены в той же последовательности, что и в Самоучителе 1. Но если в Самоучителе 1 объясняли, как составить формулу, написать уравнение реакции, то в Самоучителе 2 отвечают на вопросы «почему». Кроме того, в нём показана чёткая связь между понятиями

строение атома → свойства элемента →

→ свойства его простых и сложных веществ.

10 От автора

Самоучитель рассчитан на самостоятельную работу ученика. Главное, чтобы вы отвечали по ходу чтения на те вопросы и задания $E\Gamma$ Э, которые встречаются в тексте. Если вы не смогли ответить на вопрос, читайте внимательнее ещё раз: все ответы имеются рядом. В тексте пособия есть главы (1.4, 2.6, 6.11, 8.6), в которых объясняется, как решать задачи повышенной сложности. Кроме того, особое внимание уделяется анализу заданий $E\Gamma$ Э 31 и других, где рассматриваются свойства неорганических веществ.

Желательно также выполнять все упражнения, которые встречаются по ходу объяснения нового материала. В этом вам помогут многочисленные обучающие алгоритмы, которые есть в данной книге. В Самоучителе приведены в основном схемы химических реакций. Коэффициенты нужно расставлять самим, даже если об этом не сказано в задании, хотя в органической химии умение ставить коэффициенты — не самое главное.

В конце каждой главы имеются упражнения, вопросы и задания, которые проверяют степень усвоения предложенного материала. Если вы смогли, не подглядывая в текст главы, ответить на эти вопросы, сделать все упражнения — замечательно. В противном случае ещё раз перечитайте главу. Желательно также выполнять все упражнения, которые встречаются по ходу объяснения нового материала. Во многих главах пособия рассматриваются способы решения некоторых типов задач и заданий, которые встречаются во второй части ЕГЭ.

В любом случае при подготовке к ЕГЭ, используя соответствующие пособия с выборочными ответами, рекомендуется ответить на поставленный вопрос, выписать номера правильных ответов или сам правильный ответ. В этом случае вы будете готовы

От автора 11

к ЕГЭ, даже если исчезнут выборочные ответы, как планируют организаторы экзамена.

Самоучитель второго уровня состоит из трёх книг:

- Общая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию (Самоучитель 2—1);
- Неорганическая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию (Самоучитель 2—2) данная книга;
- Органическая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию (Самоучитель 2—3).

Желаю успехов!

Введение

Известно, что все простые вещества условно можно разделить на металлы и неметаллы.

Металлы, по определению М. В. Ломоносова, — это «светлые тела, которые ковать можно». Обычно это ковкие блестящие материалы, обладающие высокой тепло- и электропроводностью. Эти физические и многие химические свойства металлов связаны со способностью их атомов отдавать электроны.

Неметаллы, напротив, способны **присоединять** электроны в химических процессах. Большинство неметаллов (но не все!) проявляют противоположные металлам свойства: не блестят, не проводят электрический ток, не куются. Являясь *противоположными* по свойствам, металлы и неметаллы легко реагируют друг с другом.

Эта часть «Самоучителя» посвящена краткому освещению свойств металлов и неметаллов. Описывая их свойства, желательно придерживаться следующей логической схемы:

- вначале описать *строение атома* (указать распределение валентных электронов), сделать вывод о принадлежности данного элемента к металлам или неметаллам, определить его валентные состояния (степени окисления);
- затем описать свойства *простого* вещества, составив уравнения реакций:
 - с кислородом;
 - с водородом;
 - с металлами (для неметаллов) или с неметаллами (для металлов);

Введение 13

- с водой;
- с кислотами или со щелочами (там, где это возможно);
- с растворами солей;
- и наконец нужно описать свойства важнейших соединений (водородных соединений, оксидов, гидроксидов, солей). При этом вначале следует определить характер (кислотный или основный) данного соединения, а затем, вспомнив свойства соединений этого класса, составить необходимые уравнения реакций.

Так, если Вы определите, что оксид кислотный, то он будет реагировать с водой, основными оксидами, основаниями (см. Самоучитель 1-й уровень, ч. 1, гл. 2 или Самоучитель 2-й уровень, ч. 1, гл. 6) и ему будет соответствовать кислотный гидроксид (кислота). При описании свойств этой кислоты также полезно заглядывать в соответствующий раздел «Самоучителя» (1-го или 2-го уровня).

Отработке навыков такого описания химических свойств некоторых металлов и неметаллов, а также описанию их особых свойств, посвящена эта часть «Самоучителя».

Раздел 1. МЕТАЛЛЫ

Глава 1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

1.1. Внутреннее строение металлов

Известно, что все простые вещества можно разделить на металлы и неметаллы. Неметаллы, если следовать смыслу слова, это то, что не является металлом. А что такое «металл»? Одно из лучших определений дал *Ломоносов*¹: «Металлы — это светлые тела, которые ковать можно».

С точки зрения современной науки металлы — это простые вещества, атомы которых могут только *отовавать* электроны. Такая особенность металлов связана с тем, что энергия ионизации атомов металлов невелика.

Энергия ионизации — это энергия, которую следует затратить на отрыв *одного* электрона от атома или иона.

¹ Ломоносов Михаил Васильевич (19.11.1711—15.04.1765) — русский учёный, гений человечества. Обратил внимание (1756) на основополагающее значение закона сохранения массы вещества в химических реакциях, изложил (1741—1750) основы своего корпускулярного (атомно-молекулярного) учения, получившего развитие 100 лет спустя, выдвинул (1744—1748) кинетическую теорию теплоты. «Он сам был нашим университетом» (А. С. Пушкин).

Эта энергия зависит, в первую очередь, от радиуса атома, поскольку, согласно закону Кулона², сила электростатического притяжения заряженных частиц обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними.

В группе, сверху вниз, значение **n**³ для внешних электронов возрастает, а значит, возрастает радиус атомов. Поэтому притяжение внешних электронов к ядру уменьшается (см. закон Кулона).

В периоде радиусы атомов уменьшаются, поскольку с возрастанием заряда ядра атома (порядкового номера элемента) электроны сильнее притягиваются к ядру (опять же по закону Кулона).

Кроме того, для элементов главных подгрупп в данном периоде число внешних электронов увеличивается. Следовательно, энергия ионизации возрастает уже при переходе от первой ко второй группе. Действительно, эта энергия рассчитывается для одного электрона, который отрывается от нейтрального атома, а второй электрон приходится отрывать уже от катиона, а здесь уже действует электростатическое притяжение заряженных частиц.

Таким образом, чем меньше электронов на внешнем уровне атома и чем дальше они от ядра, тем

² Кулон Шарль-Огюстен (14.06.1736—23.08.1806) — французский физик и военный инженер. В 1784 г. изобрёл электрические весы, а в 1785 г. открыл «фундаментальный закон электричества», который сформулировал так: «Отмалкивающая сила двух маленьких шариков, наэлектризованных электричеством одного рода, обратно пропорциональна квадрату расстояния между центрами этих шариков». В честь выдающегося французского учёного была названа единица электрического заряда — кулон (Кл), введённая в практику в 1881 году.

³ **n** — главное квантовое число, значение которого соответствует номеру уровня, на котором находится электрон.

сильнее проявляются металлические свойства атома, т. е. способность отдавать электроны.

Эта способность количественно характеризуется энергией ионизации:

энергия ионизации атома (E_{ион}, эВ) равна наименьшей энергии, необходимой для удаления электрона от свободного атома в бесконечность.

Чем меньше $E_{\text{ион}}$, тем сильнее проявляются металлические свойства.

Атомы металла соединены между собой особой металлической связью. Эта связь возникает за счёт перекрывания электронных облаков всех атомов, которые образуют этот металл. В местах перекрывания электронных облаков находятся валентные электроны данного металла, которые слабо связаны с ядром, поскольку атомы металла имеют низкое значение энергии ионизации.

Поэтому многие атомы металла находятся в ионизированном состоянии, в виде катионов, а свободные электроны могут свободно перемещаться по зонам проводимости (местам пересечения электронных облаков). Такие электроны становятся общими и образуют «электронный газ». Итак,

металл представляет собой совокупность атомов и катионов этого металла, которые погружены в «электронный газ» (рис. 1).

«Свободные» электроны являются общими для всех атомов и катионов данного металла. Поэтому металлическая связь *ненаправленна* и не разрывается при механических нагрузках (металлы «ковать можно»).

Таким образом, внутреннее строение металла похоже на слоёный пирог, где положительно заряженные

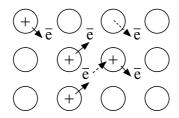


Рис. 1. Внутреннее строение металла

«слои» атомов и ионов металла чередуются с электронными «прослойками» и притягиваются к ним. Наилучшей моделью внутреннего строения металла является стопка стеклянных пластинок, смоченных водой: оторвать одну пластинку от другой очень трудно (металлы прочные), а сдвинуть одну пластинку относительно другой очень легко (металлы пластичные) (рис. 2).

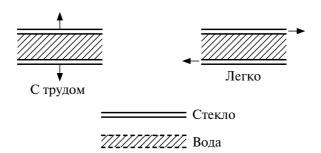


Рис. 2. Свойства металла, основанные на его внутреннем строении

Задание 1.1. Сделайте сами такую «модель» металла и убедитесь в этих свойствах.

«Свободные» электроны обеспечивают такие свойства металлов, как электро- и теплопроводность,

а также металлический блеск. Действительно, поскольку «электронный» газ под действием внешнего электрического поля может перемещаться, электропроводность металла будет связана с тем, насколько «просторно» электронам в атоме.

Задание 1.2. Предскажите, в какой группе находятся металлы с максимальной электропроводностью? Сопротивлением?

Чем меньше валентных электронов, тем «просторнее» электронам. Поэтому максимальной электропроводностью обладают металлы I группы, например золото, серебро, медь.

Вопрос. Почему именно в этой последовательности уменьшается электропроводность?

Чем выше электропроводность металла, тем выше его теплопроводность, поскольку способность переносить тепло также связана с движением электронов.

Химическая связь, осуществляемая за счёт «свободных» электронов, называется металлической связью. Химические свойства простого вещества, обусловленные наличием металлической связи, называются металлическими свойствами.

К металлическим свойствам вещества, которые связаны с наличием слабо связанных с ядром электронов, относятся:

- все физические свойства металлов;
- способность металла-восстановителя реагировать с неметаллом-окислителем.

Металлические свойства не следует ассоциировать и путать с металлической активностью, которую мы определяем по электрохимическому ряду напряжений (рис. 3, с. 23).

Вопрос. Определите по электрохимическому ряду напряжений, какие металлы проявляют самую низкую активность в химических процессах?

Самыми «металлическими» металлами являются золото, серебро, медь, поскольку они имеют самую высокую пластичность (из золота можно сделать фольгу, сквозь которую виден крупный типографский шрифт), самую высокую электро- и теплопроволность.

Но именно эти металлы занимают последние места в ряду напряжений!

Дело в том, что ряд напряжений характеризует *поведение простых веществ* металлов в растворах, а металлические свойства связаны со способностью отдавать электроны *отдельными атомами* простого вещества. Эту способность характеризует энергия ионизации атомов, которую можно оценить по положению соответствующего химического элемента в Периодической системе:

чем ниже и левее находится химический элемент в Периодической системе, тем выше его металлическая активность,

поскольку

чем больше радиус атома и меньше электронов на внешнем уровне атома, тем выше металлическая активность химического элемента.

Поэтому эти «неактивные» металлы на самом деле при нормальных условиях реагируют со многими компонентами окружающей среды, в результате чего серебряные изделия темнеют, а медные — зеленеют. Если разбился ртутный термометр, то место аварии засыпают порошком серы и ртуть легко реагирует с твёрдой серой. А ведь ртуть тоже находится в ряду напряжений после водорода. Вот вам и «неактивные» металлы!

1.2. Химические свойства металлов

Металлы легко отдают электроны, т. е. являются *восстановителями*. Поэтому они легко реагируют с окислителями.

Вопросы.

- 1. Какие атомы являются окислителями?
- 2. Как называются простые вещества, состоящие из атомов, которые способны принимать электроны?

Таким образом, металлы реагируют с неметаллами. В таких реакциях неметаллы, принимая электроны, приобретают обычно низшую (наименьшую) степень окисления.

Рассмотрим пример. Пусть алюминий реагирует с серой:

$Al + S \rightarrow$

Вопрос. Какой из этих химических элементов способен только *отдавать* электроны? Сколько электронов?

Алюминий — *металл*, атом которого имеет следующее распределение валентных электронов: ... $3s^2 3p^1$

$$Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$$

Поскольку атом алюминия отдает электроны, то атом серы принимает их, хотя сера как неметалл может их и принимать, и отдавать.

Вопрос. Сколько электронов может принять атом серы до завершения внешнего уровня? Почему?

У атома серы на внешнем уровне 6 электронов $...3s^23p^4$, поэтому сера принимает 2 электрона до завершения внешнего уровня:

$$S\,+\,2e^-\,\rightarrow\,\,S^{2-}$$

Таким образом, полученное соединение имеет состав:

$$Al_{2}^{+3}S_{3}$$

В результате получаем уравнение реакции:

$$2Al + 3S → Al2S3$$
 сульфид алюминия

Задание 1.3. Составьте, рассуждая аналогично, уравнения реакций:

- а) кальций + хлор (Cl₂);
- б) магний + азот (N_3)

Совет. Составляя уравнения реакций, помните, что атом металла *отдаёт* все внешние электроны, а атом неметалла *принимает* столько электронов, сколько их не хватает до восьми (до завершения внешнего уровня).

Названия полученных в таких реакциях соединений всегда содержат суффикс -ид-:

$$CaCl_2 - x$$
лор $И$ Д кальция;

 $\mathbf{M}\mathbf{g_3}\mathbf{N_2}$ — нитр**И**Д магния.

Корень слова в названии происходит от латинского названия неметалла. В этих реакциях также проявляются металлические свойства химического элемента, т. е. способность отдавать электроны.

Но когда металл погружают в водный раствор электролита или просто в воду, происходят процессы, которые очень напоминают процесс электролитической диссоциации.

Вопрос. С какими частицами металла могут взаимодействовать полярные молекулы воды?

В результате взаимодействия с полярными молекулами воды катионы металла переходят в раствор и гидратируются. Именно за счёт этих процессов и меняется активность металлов как простых веществ по сравнению с металлическими свойствами атомов химического элемента.

Рассмотрим с этой точки зрения два химических элемента: медь и цинк. В таблице Менделеева они стоят друг за другом, и это означает, что медь — бо-

лее активный металл, так как и радиус атома больше, и число внешних электронов меньше (см. гл. 3.1). Но ряд напряжений (рис. 3) говорит иное: металл цинк активнее. Дело в том, что у меди реально ниже энергия ионизации, т. е. катионов внутри металла больше, чем у цинка. Но выйти за пределы металла катионы меди не могут, так как у меди существенно выше температура плавления, а значит, прочнее металлическая связь (см. табл. 1).

Таблица 1
Некоторые параметры атомов меди и цинка
и их простых веществ

Ме-	Элек- тронная формула	Радиус атома, нм	Энергия иониза- ции, эВ	Темпе- ратура плавле- ния, °С	Электрод- ный потен- циал*, В
Cu	$3d^{10}4s^{1}$	128	745	1023,4	+0,337
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	125	905	419,6	-0,76

^{*} См. Самоучитель 2-1, глава 9.5.

Не меньшую роль играет гидратация полученных ионов. Так, первый щелочной металл литий находится на первом месте в ряду напряжений (ряду активности металлов).

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li K Ba Ca Na Mg Al Be Mn Cr Zn Fe Cd Co Ni Sn Pb $\mathbf{H_2}$ Sb Cu Hg Ag Pt Au

Ослабление восстановительной способности металлов

Ослабление окислительной способности катионов металлов в водном растворе

Рис. 3. Ряд напряжений металлов

После него находятся остальные щелочные металлы, поскольку их стандартные электродные потенциалы больше, чем у лития (табл. 2).

Таблица 2

Стандартные электродные потенциалы и радиусы ионов

Металл	Li	Rb	Cs	K	Na
E ⁰ Me ⁿ⁺ /Me, B	-3,06	-2,97	-2,923	-2,92	-2,72
Радиус иона, нм	76	147	167	133	97

Хотя энергия ионизации и температура плавления у лития больше, чем у остальных щелочных металлов, зато при гидратации маленький ион лития резко вырывается вперёд: при гидратации ионов Li^+ выделяется 531 кДж/моль, а ионов Na^+ — «всего» 423 кДж/моль (у остальных ионов эта величина ещё меньше).

В ряду напряжений активность металлов уменьшается слева направо. В данном случае речь идёт о той активности, которую проявляют реальные металлы (а не их отдельные атомы) в растворах. Поэтому по положению металла в этом ряду можно определить следующие свойства его.

- 1. Металл способен вытеснять водород из растворов кислот, если этот металл стоит в ряду напряжений до водорода.
- 2. Металл способен реагировать с водой, если его потенциал меньше, чем —0,41 В.
- 3. Более активный металл вытесняет менее активный из раствора его соли, если более активный металл не реагирует с водой.

Рассмотрим эти правила более подробно.

1. Краткое уравнение этого процесса:

$$Me + H^+ \rightarrow Me^{n+} + H_2$$

показывает, что окислителем в данном процессе является *катион водорода* из кислоты. Значит, если роль окислителя играет анион кислоты, то ряд напряжений «ни при чём» и водород в такой реакции **не выделяется**. Такими кислотами, чьи анионы могут реагировать с металлами, являются $\mathbf{HNO_3}$ (любой концентрации) и концентрированная $\mathbf{H_2SO_4}$. С этими кислотами могут реагировать металлы, которые стоят в ряду напряжений и до и после водорода, водород при этом не выделяется!

Задание 1.4. Составьте краткие молекулярно-ионные уравнения для реакций:

a)
$$Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$$

6)
$$Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2S + H_2O$$

Определите, какой атом (ион) является окислителем.

Кроме того, следует учитывать, что если в результате такой реакции образуется *нерастворимая* соль, то она покрывает поверхность металла, что исключает его контакт с кислотой. Поэтому такая реакция прекращается, едва начавшись. Например, фосфорная кислота практически не взаимодействует с многовалентными металлами. Более того, ею обрабатывают поверхность стальных изделий, чтобы они не подвергались коррозии.

- 2. Металлы, более активные, чем железо (его потенциал -0,41 В), могут реагировать c водой, но поразному:
 - более активные металлы реагируют с водой при обычных условиях, образуя гидроксид и водород:

$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2\uparrow$$

 металлы, которые стоят в ряду напряжений после алюминия, реагируют в измельчённом состоянии с водяными парами при нагревании; при этом образуется оксид металла и водород:

$$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2\uparrow$$

Дело в том, что гидроксиды таких металлов *при на-гревании* разлагаются.

Возникает вопрос: почему же алюминий не реагирует с водой? Мы же кипятим в алюминиевой посуде воду — и ничего? Дело в том, что алюминий покрыт тонкой, но прочной оксидной плёнкой (Al_2O_3), которая с водой не реагирует.

3. Если в раствор соли опустить металл, который реагирует с водой, то прежде всего будет происходить именно реакция с водой, а потом продукт этой реакции реагирует с солью. Например, более активный натрий не вытесняет железо из соли железа:

$$Na + FeSO_4 \rightarrow Na_5SO_4 + Fe$$

Дело в том, что натрий реагирует с водой:

$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2\uparrow$$

А полученная щёлочь реагирует с солью:

$$FeSO_4 + NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

Суммарное уравнение реакции выглядит так:

$$Na + FeSO_4 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4 + H_2 \uparrow$$

Обратите внимание: действительно, металл (железо) из соли **не** вытесняется.

Интересно, что при погружении в раствор соли алюминиевой пластинки реакция вытеснения металла тоже не происходит, хотя алюминий с водой не реагирует.

Вопрос. Почему?

Алюминий с водой не реагирует потому, что алюминий покрыт оксидной плёнкой. Но если эту плёнку разрушить, реакция начнётся и протекать будет достаточно активно. Простейший способ разрушения этой плёнки — посолить раствор. $\mathit{Хлорид}$ -ионы замещают атомы кислорода в оксиде, и плёнка растворяется. Поэтому алюминий реагирует c $\mathit{хлоридами}$ менее активных металлов, а с прочими солями этих же металлов не реагирует:

$$Al + CuCl_2 \rightarrow AlCl_3 + Cu$$

$$Al + CuSO_4 \longrightarrow$$

Задание 1.5. Закончить уравнения возможных реакций:

a) Al + FeSO₄
$$\rightarrow$$

e)
$$Zn + H_2O \rightarrow$$

$$σ$$
) Mg + H₃PO₄ \Rightarrow

$$\times$$
) Cu + AgNO₃ \rightarrow

B)
$$Cu + HNO_3 \rightarrow$$

3) Al + NiCl₂
$$\rightarrow$$

$$\Gamma$$
) Pb + H₂O \rightarrow

и) Ba +
$$H_2O \rightarrow$$

д)
$$K + CuSO_4 \rightarrow$$

$$\kappa$$
) Fe + H₂SO₄ \rightarrow

Если процесс не*возможен* — объяснить, по какой причине.

1.3. Способы получения металлов

Металлы редко встречаются в природе в свободном состоянии, т. е. в виде простых веществ. Дело в том, что все металлы — восстановители, а в состав атмосферы входит сильный окислитель — кислород. Поэтому за время существования Земли большинство металлов окислилось и превратилось в различные соединения по схеме:

Чаще всего в природе встречаются: оксиды металлов (боксит — $\mathbf{Al_2O_3}$, магнитный железняк $\mathbf{Fe_3O_4}$) и соли (сульфиды, $\mathbf{FeS_2}$ — пирит; сульфаты, $\mathbf{Na_2SO_4} \cdot \mathbf{10H_2O}$ — мирабилит; хлориды, $\mathbf{NaCl} \cdot \mathbf{KCl}$ — сильвинит; карбонаты, $\mathbf{CaCO_3}$ — известняк, кальцит, мрамор и т. д.).

Во всех соединениях атомы металла находятся в *окисленном* состоянии, поэтому все способы получения металлов основаны на *восстановлении* этих атомов из руды или природного минерала. В зависимости от способа восстановления различают следующие способы получения металлов.

Пирометаллургия. В этом случае процессы восстановления проводят при очень высокой температуре (от др.-греч. $\pi \tilde{\nu} \rho$ — огонь). В зависимости от природы восстановителя различают:

• *металлотермия* — восстановление при помощи активных металлов, например *алюминотермия* — восстановление при помощи алюминия:

$$Fe_3O_4 + Al \rightarrow Al_2O_3 + Fe$$

В результате этого процесса выделяется так много теплоты, что металл выделяется в расплавленном

состоянии; поэтому исходная смесь называется *термитом*. В качестве восстановителей в этом методе используют также кальций, магний и другие активные металлы;

• *доменный* процесс — восстановление при помощи углерода (кокса) и его оксида:

$$Fe_3O_4 + C \rightarrow Fe + CO$$

 $Fe_3O_4 + CO \rightarrow Fe + CO_2$

(Подробнее см. гл. 3.6 данной книги.) Аналогично получают медь из её оксида;

• восстановление при помощи аммиака, водорода:

$$CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + Cu + H_2O$$

 $ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$

Поскольку оксиды металлов встречаются реже, чем соли, металлическую руду или минерал (соль) предварительно обжигают:

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$,

а полученный оксид подвергают вышеописанному восстановлению.

Гидрометаллургия. Эти методы получения металлов основаны на предварительном растворении руды или минерала и последующем его восстановлении. Для выделения металлов из растворов применяют восстановление (например, электрическим током) при обычном давлении или в автоклаве.

Задание ЕГЭ. *Гидрометаллургический* метод получения металла отражает реакция:

- 1) HgS + O₂ \rightarrow Hg + SO₂
- 2) $CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$
- 3) NaCl Электролиз → Na + Cl₂
- 4) $AlCl_3 + K \rightarrow AlCl_3 + KCl$

Подсказка: для того чтобы правильно ответить на вопрос, определите, какие из этих процессов могут идти в растворе (воде)?

Электрометаллургия. В данном случае восстановителем является постоянный электрический ток, который пропускают в растворы или расплавы соединений металла, т. е. металлы получают при помощи электролиза.

Электролиз⁴ — это окислительно-восстановительные реакции, которые протекают в растворах или расплавах электролитов под действием постоянного электрического тока.

Если электролиз происходит в расплаве, то при нагревании происходит *термическая* диссоциация вещества:

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^{-}$$

Затем катионы переходят к катоду, где происходит их восстановление:

$$K(-): Ca^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ca$$

⁴ См. Самоучитель 2–1, гл. 8.7.

Анионы переходят к аноду и окисляются:

$$A(+): 2Cl^{-} - 2e^{-} \rightarrow Cl_{2}$$

Таким образом, на электродах получается металлический кальций и газообразный хлор. Однако на плавление солей и других твёрдых веществ затрачивается слишком много теплоты (энергии).

Поэтому очень часто проводят электролиз растворов. Возникает вопрос: можно ли получить те же простые вещества электролизом раствора? Рассмотрим, что происходит при электролизе раствора хлорида кальция **CaCl**,.

При растворении соли в воде происходит электролитическая диссоциация её:

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^{-}$$

Поскольку вода слабо диссоциирует:

$$H_2O \stackrel{\Rightarrow}{\leftarrow} H^+ + OH^-,$$

у электродов находятся не по одному, а по два вида ионов:

Катод(-):
$$Ca^{2+}$$
 Анод(+): $Cl^ H^+$ OH^-

Для того чтобы узнать, какой из ионов будет участвовать в OBP, нужно знать следующие правила электролиза растворов:

1. На катоде восстанавливаются катионы металлов, которые стоят в ряду напряжений *после алюминия*. Вместо катионов более активных металлов восстанавливаются катионы водорода.

2. На аноде окисляются анионы бескислородных кислот (кроме F⁻), а вместо анионов кислородсодержащих кислот окисляются анионы **OH**⁻ по схеме:

$$4OH^{-} - 4e^{-} \rightarrow O_{2} + 2H_{2}O$$

Применим эти правила в нашем случае. На катоде будет восстанавливаться водород, поскольку кальций — более активный металл, чем алюминий. На аноде по-прежнему будет окисляться хлор Cl- как анион бескислородной кислоты. Получаем следующую схему процесса электролиза раствора CaCl,:

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2 Cl^{-1}$$

 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

K(-):
$$Ca^{2+}$$
 A(+): $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$ $H^+ + e^- \rightarrow H^0$ OH $^-$

В растворе остаются ионы Ca^{2+} и OH^- , т. е. образуется раствор гидроксида кальция.

Зная продукты реакции, можно составить молекулярное уравнение электролиза:

$$CaCl_2 + H_2O \xrightarrow{9$$
лектрический ток $} Ca(OH)_2 + H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow$

Такое уравнение реакции следует использовать при решении задач, где упоминается электролиз раствора.

Задание 1.6. Составить схемы электролиза раствора и суммарные уравнения происходящих реакций для нитрата алюминия, сульфата меди (II) и бромида цинка.

Строго говоря, при электролизе солей и соединений металлов, которые в электрохимическом ряду стоят после алюминия, но до водорода, совместно с металлом выделяется и водород. Его массой при решении задач можно пренебречь.

Задание ЕГЭ. При электролизе водного раствора нитрата никеля (II) на катоде выделяется:

а) H₂ б) O₂ в) Ni г) Ni и H₂

1.4. Задачи, в которых указывается изменение массы (Δ m) вещества

В таких задачах указывается не масса вещества, а изменение её в ходе реакции. Вначале следует установить, *почему* изменилась масса.

ЗАДАЧА 1. Газом, который выделился при обработке 100 г сплава меди и цинка избытком соляной кислоты, восстановили при нагревании оксид железа (III). При этом его масса уменьшилась на 9,6 г. Определить состав исходного сплава.

Составим уравнения реакций:

Cu + HCl → не идёт

$$Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$
 (1)

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$$
 (2)

Почему изменилась масса оксида железа? Потому что из этого твёрдого вещества «ушёл» кислород. Если в реакцию вступит 1 моль $\mathrm{Fe_2O_3}$, то его масса уменьшится на массу 3 моль атомов кислорода:

$$\Delta m = m(O) = v \cdot M = 3 \cdot 16 = 48 \,\Gamma$$

Получаем пропорцию:

Если реагирует

1 моль Fe_2O_3 , то масса изменится на **48** г **х, моль** Fe_2O_3 , то масса изменится на **9,6** г, откуда x=0,2 моль Fe_2O_3

Подставим полученную величину в уравнение (2) и по молярным соотношениям найдём количество вещества цинка, который вступил в реакцию 1:

$$0,6 \text{ моль} \leftarrow$$
 $\mathbf{Zn} + \mathbf{HCl} \rightarrow \mathbf{ZnCl}_2 + \mathbf{H}_2$
(1)

$$0.2 \text{ моль} \rightarrow 0.6 \text{ моль}$$
 $\mathbf{Fe_2O_3} + 3\mathbf{H_2} \rightarrow 2\mathbf{Fe} + 3\mathbf{H_2O}$ (2)

Таким образом, в смеси было 0,6 моль цинка, т. е.

$$m(Zn) = 0.6 \cdot 65.3 = 39.2 \text{ r}$$

Ответ: состав сплава 39,2 г цинка и 60,8 г меди.

ЗАДАЧА 2. Цинковую пластинку опустили в **20**% раствор нитрата свинца. Через некоторое время её масса изменилась на **14,2** г. Чему равна $\dot{\omega}$ (нитрата свинца) в полученном растворе, если объём исходного раствора **200** мл, $\rho = 1,2$ г/мл.

Составим уравнение реакции и определим, почему изменяется масса пластинки:

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

В этой системе одновременно происходят два пронесса:

- растворение (окисление) цинка, из-за чего масса пластинки **уменьшается** $(-m_1)$;
- восстановление на поверхности пластики металлического свинца (масса пластинки увеличивается, +m₂).

Если предположить, что в реакцию вступит **1 моль** цинка, то $m_1 = 65$ г, а $m_2 = 207$ г. Поэтому $\Delta m = -65 + 207 = 142$ г. Составим пропорцию:

1 моль цинка — **142** г (изменение массы)

x, моль цинка — 14,2 г (по условию задачи)

x = 0,1 моль цинка вступило в реакцию, значит, в реакции участвует 0,1 моль соли (молярные соотношения 1:1). Поэтому определим, сколько этой соли было в растворе до реакции:

 $m(pаствора) = 200 \cdot 1,2 = 240 \, \Gamma$

 $m(coли) = 240 \cdot 0,2 = 48 \ r$ (было в растворе)

 $M(coли) = 207 + 62 \cdot 2 = 331 \ г/моль$

m(соли) = 0,1 моль · 331 г/моль = **33,1** г (вступило в реакцию)

Значит, в растворе осталось: 48 - 33,1 = 14,9 г соли.

Теперь нужно определить массу раствора. При этом следует вспомнить *закон сохранения массы* в химических реакциях, согласно которому масса раствора *уменьшится* на ту же величину, на которую *увеличилась* масса пластинки, т. е. **на 14,2 г**.

$$m(pacтвоpa) = 240-14,2 = 225,8 г$$
 $ω(coπu) = 14,9: 225,8 = 0,066 (6,6%)$

Ответ: $\dot{\omega}$ (нитрата свинца) в полученном растворе равна 6,6%.

Попробуйте решить задачи: в главе 1 № 8—11, 17; в главе 2 № 16.

ВЫВОДЫ по главе 1

Металлы — это простые вещества, которые всегда являются восстановителями. Восстановительная активность металла убывает в ряду напряжений от лития к золоту. По положению металла в ряду напряжений можно определить, как металл реагирует

- с растворами кислот;
- с водой;
- с растворами солей.

Все способы получения металлов основаны на их восстановлении из природных соединений.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 1

- 1. Какие простые вещества относятся к металлам? Дайте развёрнутый ответ, указав сходство металлов:
 - по внешним признакам;
 - по строению атома;
 - по типу химической связи в простом веществе;
 - по физическим свойствам;
 - по химическим свойствам в окислительновосстановительных реакциях.
- 2. Как изменяются металлические свойства химических элементов:
 - а) в периоде;
 - б) в группе (главной подгруппе) Периодической системы Менделеева? Как объяснить эти закономерности?
- **3.** Какой элемент проявляет более ярко выраженные металлические свойства:
 - а) кальций или барий;
 - б) натрий или алюминий? Почему?
- 4. Какие свойства окислителя или восстановителя проявляют металлы при взаимодействии с неметаллами? Подтвердите свой вывод, составив уравнения реакций кальция с водородом, кислородом, хлором, азотом. Учесть, что атомы неметаллов проявляют в полученных соединениях низшие степени окисления.

5. Какие свойства металлов можно описать, пользуясь рядом напряжений (активности) металлов? Сформулируйте необходимые правила. Приведите примеры процессов, которые возможны и невозможны согласно этим правилам.

- 6. Какие из данных реакций возможны и почему:
 - а) кальций + фосфорная кислота;
 - б) алюминий + соляная кислота;
 - в) серебро + соляная кислота;
 - г) свинец + вода;
 - д) натрий + вода;
 - е) цинк + вода;
 - ж) железо + нитрат никеля II;
 - з) медь + нитрат ртути II;
 - и) медь + нитрат никеля?

Составить уравнения возможных реакций.

7. Закончить уравнения реакций:

a) Al + FeSO₄
$$\rightarrow$$

e)
$$Zn + H_2O \rightarrow$$

$$6$$
) Mg + H₃PO₄ \rightarrow

ж)
$$Cu + AgNO_3 \rightarrow$$

B)
$$Cu + HNO_3 \rightarrow$$

3) Al +
$$NiCl_2 \rightarrow$$

r) Pb +
$$H_2O \rightarrow$$

и) Ba +
$$H_2O \rightarrow$$

д)
$$K + CuSO_4 \rightarrow$$

$$\kappa$$
) Fe + H₂SO₄ \rightarrow

- **8**. Медный стержень массой **140,8** г выдержали в растворе нитрата серебра, после чего масса стержня составила **171,2** г. Найти массу серебра, выделившегося из раствора.
- 9. Железная пластинка массой **40** г была опущена в раствор сульфата меди. По окончании реак-

ции её масса стала равной 44 г. Сколько г железа и сульфата меди вступило в реакцию?

- 10. Медная пластинка опущена в 400 мл 20%-ного раствора нитрата серебра ($\rho = 1.1 \text{ г/мл}$). Через некоторое время её масса увеличилась на 7,6 г. Определить массовые доли веществ в полученном растворе.
- 11. Медную пластинку массой 10 г опустили в стакан, содержащий 250 г 20%-ного нитрата серебра. Когда пластинку вынули, оказалось, что масса нитрата серебра уменьшилась на 20 %. Чему равны масса посеребрённой пластинки и массовая доля солей в растворе?

Задания ЕГЭ

- 12. Верны ли следующие суждения о металлах:
 - А) Все металлы реагируют с кислотами, выделяя водород.
 - Б) Все оксиды металлов основные.

13. Химическая реакция протекает ме	жду
-------------------------------------	-----

1) Си и ZnSO₄ 2) Zn и CuCl₂ 3) Fe и Al(NO₃)₃ 4) Ag и FeSO₄

14. Водород образуется при взаимодействии

1) Cu и H₂SO_{4(кони)} 2) Hg и H₂SO_{4(кони)}

1) Cu и HNO_{3(раствор)} 4) Zn и HBr_(раствор)

15. В уравнении реакции магния с азотом коэффициент перед формулой восстановителя равен:

1) 1

2) 2

3) 3

4) 4

16. Пирометаллургический метод получения металла отражают реакции (может быть несколько правильных ответов):

1)
$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

2)
$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$$

4)
$$Fe_2O_3 + C \Rightarrow Fe + CO$$

17. (Фрагмент.) После выдерживания медной пластинки массой 14,72 г в растворе нитрата серебра масса пластинки составила 19,28 г. Определить состав пластинки (продолжение см. в гл. 6).

Глава 2. s-ЭЛЕМЕНТЫ

К **s-элементам** относятся химические элементы, в атомах которых максимальной энергией обладают внешние s-электроны.

s-Элементы образуют главные подгруппы первой и второй групп Периодической системы Менделеева. К ним относятся также водород и гелий.

2.1. Водород

Водород — самый распространённый химический элемент во Вселенной. Именно он составляет основу горючего вещества звёзд. Например, половина массы Солнца приходится на водород. Здесь под действием высочайшего давления в миллионы атмосфер и температуры в сотни миллионов градусов происходит термоядерный синтез.

При этом из четырёх протонов (ядра атомов водорода) образуется ядро атома гелия, а также два позитрона и два нейтрино. Одновременно выделяется колоссальная энергия, позволяющая светить Солнцу и звёздам миллиарды лет.

Водород — первый химический элемент Периодической системы Менделеева. Его атом имеет простейшее строение: вокруг элементарной частицы «протон» (ядро атома) вращается один-единственный электрон:

$${}_{1}^{1}H$$
 (+1) (1p) $1e^{-}$

Природный водород состоит из трёх изотопов:

- протий ¹**H** (лёгкий водород),
- дейтерий 2 **H** (тяжёлый водород, **D**),
- и тритий ³Н (сверхтяжёлый водород, Т).

Задание 2.1. Укажите состав ядер атомов этих изотопов.

Основную массу природного водорода составляет протий: молярное соотношение его и дейтерия составляет 6800:1.

Количество радиоактивного трития ничтожно — на всей Земле, точнее в земной воде, его не более $3 \, \mathrm{kr}$, в то время как $\dot{\omega}(H)$ составляет 0.15% от массы земной коры. В основном — это вода и другие соединения водорода. В свободном состоянии водорода на нашей планете почти нет: во-первых, он очень лёгкий, а во-вторых, он легко окисляется (горит).

Имея на внешнем уровне один электрон, атом водорода может проявлять единственно возможную для него валентность I (рис. 4).

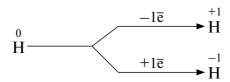


Рис. 4. Степени окисления водорода

Вопрос. Образуется ли завершённый внешний уровень при приёме атомом водорода электронов?

Таким образом, атом водорода может и принимать, и отдавать *один* электрон, т. е. является типичным неметаллом⁵.

Простое вещество «водород» $\mathbf{H_2}$ — газ без цвета и запаха, очень лёгкий. Он плохо растворим в воде, но хорошо растворим во многих металлах. Так, один объём палладия \mathbf{Pd} поглощает до 900 (!) объёмов водорода.

Рис. 4 показывает, что водород может быть и окислителем, и восстановителем, реагируя с активными металлами и многими неметаллами:

$$\mathbf{H_2} + \mathbf{O_2} \Rightarrow \mathbf{H_2O}$$
 $\mathbf{H_2} + \mathbf{Na} \Rightarrow \mathbf{NaH}$
 $\mathbf{H_2} + \mathbf{Cl_2} \Rightarrow \mathbf{HCl} \text{ и т. д.}$

Задание 2.2. Определите, в каких реакциях водород является окислителем, а в каких — восстановителем.

Некоторые из этих реакций (с фтором, кислородом, хлором) сопровождаются взрывом. Поэтому смесь водорода и кислорода называется *гремучим газом*.

Чаще всего водород проявляет восстановительные свойства, что используется при получении чистых металлов из их оксидов:

$$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$$

⁵ В 2017 году учёные из Гарварда, профессор Айзек Сильвера и его коллега Ранга Диас, получили образец стабильного металлического водорода.

Разнообразные реакции происходят между водородом и органическими соединениями. Так, за счёт присоединения водорода (*гидрирование*) жидкие жиры превращаются в твёрдые.

Водород можно получить разными способами:

• взаимодействием металлов с кислотами:

$$Me + HCl \rightarrow MeCl_x + H_2$$

Задание 2.3. Составьте уравнения таких реакций для *алюминия*, *меди и цинка* с *соляной кислотой*. В каких случаях реакция не идет? Почему?

• взаимодействием активных металлов с водой:

$$Me + H_2O \rightarrow Me(OH)_x + H_2$$

Задание 2.4. Составьте уравнения таких реакций для *натрия*, *бария*, *алюминия*, *цинка*, *свинца*. В каких случаях реакция не идёт при н. у.? В каких случаях реакция невозможна? Почему? (При затруднении см. главу 1.2.)

В промышленных масштабах водород получают электролизом воды (точнее, водных растворов кислот, щелочей и некоторых солей):

$$H_2O \xrightarrow{9$$
лектрический ток $H_2 + O_2$

Задание 2.5. Составить схемы электролиза растворов *гидроксида калия, серной кислоты, нитрата натрия, хлорида цинка, сульфата меди.* В каких случаях водород не выделяется? Почему?

Кроме того, водород получают *конверсией* метана⁶:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow H_2 + CO$$
,

а также при пропускании паров воды через раскалённые железные опилки:

$$H_2O + Fe \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$$

Другие способы получения водорода будут рассмотрены ниже.

2.2. Вода

Главное и наиважнейшее соединение водорода — вода.

Воду нельзя ничем заменить — этим она отличается практически от всех других веществ, которые встречаются на нашей планете. Воду может заменить только сама вода. Без воды нет жизни: ведь жизнь на Земле возникла тогда, когда на ней появилась вода. Жизнь зародилась в воде, поскольку она является естественным универсальным растворителем. Она растворяет, а значит измельчает, все необходимые питательные вещества и обеспечивает ими клетки живых организмов. А в результате измельчения резко возрастает скорость

⁶ Конверсия (от лат. conversio — это превращение, изменение) — процесс переработки газов с целью изменения состава исходной газовой смеси. Конвертируют обычно газообразные углеводороды (метан и его гомологи) и оксид углерода (II) с целью получения водорода или его смесей с СО. Эти смеси используют для синтеза органических продуктов и в качестве газов-восстановителей в металлургии или перерабатывают для получения чистого водорода. Реакция идёт в две стадии: CH₄ + H₂O

CO + 3H₂ (Ni, 800 °C); CO + H₂O

CO₂ + H₂ (Fe, 500 °C).

химических и биохимических реакций. Более того, без предварительного растворения невозможно протекание 99,5% (199 из каждых 200) реакций!

Известно, что взрослый человек в сутки должен получать 2,5—3 л воды, столько же выводится из организма: т. е. в организме человека существует водный баланс. Если он нарушается, человек может просто погибнуть. Например, потеря человеком всего 1—2% воды вызывает жажду, а 5% — повышает температуру тела вследствие нарушения терморегуляции: возникает сердцебиение, возникают галлюцинации. При потере 10% и более воды в организме возникают такие изменения, которые уже могут быть необратимы. Человек погибнет от обезвоживания.

Вода — уникальное вещество. Её температура кипения должна составлять -80 °C (!), однако равна +100 °C. Почему? Потому что между полярными молекулами воды образуются водородные связи (рис. 5):

Рис. 5. Водородная связь между молекулами воды

Поэтому и лёд, и снег — рыхлые, занимают больший объём, чем жидкая вода. В результате лёд поднимается на поверхность воды и предохраняет обитателей водоёмов от вымерзания. Свежевыпавший снег содержит много воздуха и является прекрасным теплоизолятором. Если снег покрыл землю толстым слоем, то и животные, и растения спасены от самых суровых морозов.

Кроме того, вода имеет высокую теплоёмкость и является своеобразным аккумулятором тепла. По-

этому на побережьях морей и океанов климат мягкий, а хорошо политые растения меньше страдают от заморозков, чем сухие.

За счёт водородных связей вода взаимодействует со многими органическими и неорганическими веществами, растворяя и изменяя их. Так, без воды в принципе невозможен гидролиз — химическая реакция, которая обязательно сопровождает усвоение белков, жиров и углеводов. В результате гидролиза эти сложные органические вещества распадаются до низкомолекулярных веществ, которые, собственно, и усваиваются живым организмом.

Гидролиз имеет большое значение не только для пищеварения, но и для растений. Дело в том, что осенью сложные углеводы сока растений подвергаются гидролизу, превращаются в более мелкие частицы и становятся антифризами. Растворы этих «мелких» углеводов прекрасно защищают ветки и стволы от холодов, так как температура замерзания таких растворов существенно понижается.

Процессы гидролиза солей были нами рассмотрены в гл. 6.5 Самоучителя 1 и гл. 7.6 Самоучителя 2—1. Вода реагирует со многими металлами и неметаллами, оксидами, солями.

Задание 2.6. Составьте уравнения реакций:

- а) натрий + вода →
- б) оксид кальция + вода →
- в) хлорид цинка + вода →
- г) хлор + вода *→*
- д) оксид серы (IV) + вода →
- е) силикат натрия + вода →

Изменяется ли при этом реакция среды (рН)?

Природная вода с повышенным содержанием ионов H⁺ способна разрушать минералы, архитектурные сооружения, металлические конструкции.

Задание 2.7. Составьте уравнения реакций, которые подтверждают эти слова, считая, что здания построили из известняка, скульптуры сделаны из мрамора, а в состав минералов входят оксиды железа, алюминия и других металлов.

Такие во́ды образуются искусственным и естественным путём. В природе такая вода образуется в почвах и болотах, где интенсивно идёт разложение органических веществ. В результате почвы становятся кислыми, неплодородными. В современном мире атмосферная вода становится кислой, поскольку энергетика основана на сжигании топлива. Это топливо является биогенным, т. е. имеет органическую природу. А в состав большинства органических веществ входят химические элементы C, H, S, N, O.

Вопрос. Что образуется при сжигании такого топлива?

Вода является продуктом многих реакций.

Задание 2.8. Составьте уравнения таких реакций.

2.3. Щелочные металлы

Щелочные металлы — это металлы главной подгруппы I группы Периодической системы химических элементов Менделеева (ПСМ).

Глава 2. s-Элементы **49**

Задание 2.9. Назовите все щелочные металлы. Составьте схемы строения атомов натрия и калия. Укажите распределение их валентных электронов.

На внешнем уровне у атомов таких металлов находится по 1 электрону, но расстояние до ядра, а значит и притяжение к нему, этих электронов различно. Чем дальше электроны от ядра, тем слабее они притягиваются к нему, тем легче данный атом отдает электроны. А это означает, что металлические свойства выражены тем ярче, чем дальше валентные электроны от ядра (при прочих равных условиях). Поэтому сверху вниз в каждой подгруппе увеличивается число энергетических уровней в атомах, уменьшается величина энергии ионизации, а значит, усиливается металлическая активность элементов, т. е. способность их атомов отдавать электроны.

Вопрос. Какой металл проявляет большую активность: натрий или калий?

Таким образом, активность щелочных металлов возрастает от

Li ...2s¹ K Cs ...6s¹

Но поскольку на внешнем уровне любого щелочного металла находится один электрон, в любой химической реакции щелочные металлы могут *отдать только один электрон*. Значит, они имеют постоянную валентность \mathbf{I} и образуют оксиды состава

Этот оксид растворяется в воде, реагирует с нею:

$$Me_{,O} + H_{,O} \rightarrow 2MeOH$$

Полученное основание — щёлочь.

Вопрос. Что такое щёлочь?

В подгруппе сверху вниз увеличивается и *сила оснований*, т. е. *способность диссоцировать* в водных растворах на ионы. Дело в том, что от лития к цезию увеличивается радиус катиона, а значит, уменьшается сила F, с которой к катиону притягивается анион OH^- :

$$F \approx 1/r^2$$

Самой сильной щёлочью является **CsOH**.

Растворы щелочей мылкие на ощупь, разъедают кожу и ткани (щёлочи — $ed\kappa ue!$), изменяют окраску индикаторов.

Поскольку *все* металлы главной подгруппы I группы образуют **щёлочи** — их называют «*щелочные металы*».

Поскольку щелочные металлы имеют максимально возможные (в данном периоде) радиусы атомов и один валентный электрон, металлическая связь между этими атомами весьма непрочная, а кристаллическая решётка — рыхлая. Поэтому щелочные металлы — это простые вещества, которые легко режутся ножом. Плотность некоторых щелочных металлов меньше 1 (см. табл. 3). Натрий и другие щелочные металлы имеют высокую электро- и теплопроводность. Поэтому из натрия делают провода (в специальной оболочке), которые используют вблизи электростанций, где на-

пряжение и сила тока высоки. Температуры плавления щелочных металлов также аномально низки (см. табл. 3).

Таблица 3 Физические параметры щелочных металлов

Металл	Радиус атома*	Радиус иона	Энер- гия ио- низа- ции**	Темпе- ратура плавле- ния, °С	Темпе- ратура кипе- ния, °С	Плот- ность, г/см ³
Li	1,55	0,60	5,39	180,5	1317	0,534
Na	1,89	0,95	5,138	97,83	882,9	0,968
K	2,36	1,33	4,339	63,55	760	0,862
Rb	2,48	1,48	4,176	39	696	1,532
Cs	2,68	1,69	3,893	28,5	705	1,90

^{*} Радиус атома и иона измеряется в ангстрёмах: 1 ангстрём (Å) = 10^{-8} см.

Натрий используют в качестве теплоносителя в атомных реакторах: натрий является жидкостью в интервале от 98 °C до 883 °C. Имея высокую теплопроводность, жидкий натрий эффективно отводит теплоту от работающего реактора.

Рассмотрим свойства щелочных металлов на примере *натрия*. При этом будем придерживаться схемы, изложенной во введении.

Строение атома Na изображается схемой:

^{**} Энергия ионизации измеряется в электрон-вольтах, эВ.

Имея один валентный электрон (... $3s^{1}$), натрий является активным металлом с постоянной валентностью **I**:

$$Na ...3s^{1}-1e^{-} \rightarrow Na^{+}...3s^{0}$$

Простое вещество «натрий» — серебристо-белый металл. Как и все щелочные металлы, натрий активно реагирует с кислородом, образуя пероксид, водородом и другими неметаллами:

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

$$Na + H_2 \rightarrow NaH$$
 гидрид натрия

$$Na + S \rightarrow Na_2S$$

Вопрос. Почему атом серы присоединил 2 электрона?

Пероксид натрия (и другие пероксиды) способен реагировать с водой и углекислым газом:

$$Na_2O_2 + H_2O \rightarrow NaOH + O_2\uparrow$$

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

Последняя реакция применяется для регенерации воздуха в замкнутых помещениях (подводные лодки, космические станции).

А в первой реакции промежуточным продуктом является пероксид водорода (перекись водорода)

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

разлагающийся с выделением атомарного кислорода, который, собственно, и является сильным окислителем:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + [O]$$

Таким образом, пероксид натрия в водном растворе проявляет свойства окислителя и применяется в качестве кислородного отбеливателя.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-1

Вещество, полученное на катоде, при электролизе расплава поваренной соли, сожгли в кислороде. Полученное вещество растворили в воде. В полученную смесь сначала добавили сернистый газ, а затем — $Ba(OH)_2$. Составить уравнения четырёх описанных реакций.

Решение.

- 1. Составим схему электролиза расплава NaCl: на катоде получается натрий (см. гл. 1.3).
- 2. При горении в кислороде образуется *пероксид* натрия:

$$Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$

3. При растворении в воде образуется атомарный кислород:

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

 $H_2O_2 \rightarrow H_2O + [O]$

4. Атомарный кислород в растворе окисляет сернистый газ до серной кислоты, которая в присутствии щёлочи превращается в сульфат:

$$NaOH + H_2O_2 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Дальше — легко $[Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow ...]$, а если есть затруднение — загляни в гл. 7 этой книги.

Гидриды щелочных металлов реагируют с водой, выделяя водород:

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2\uparrow$$

Так, 1 кг гидрида лития способен выделить в результате подобной реакции около 3 м³ водорода.

Задание 2.10. Рассчитайте, какой объём водорода можно получить из 1 кг гидрида лития? Чему равен выход в этой реакции, если из 1 кг гидрида лития получено 3 м³ водорода?

Даже небольшие кусочки натрия (величиной с горошину) при попадании в воду вызывают оглушительный взрыв — это взрывается водород (см. гл. 2.1). Тот же эффект будет, если натрий опустить в раствор кислоты или соли. Кроме того, здесь возможны более сложные побочные процессы (см. гл. 1.2.). Поэтому составлять уравнения реакций для щелочных металлов в качестве примеров процессов

металл + раствор кислоты
$$\rightarrow$$

не рекомендуется.

Задание 2.11. Составьте уравнение реакции взаимодействия натрия с сульфатом железа (II).

Натрий образует основный оксид $\mathbf{Na_2O}$, который реагирует с водой, с кислотами и кислотными оксидами, например:

$$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$$

Гидроксид натрия **NaOH** (едкий натр, *каустическая сода*) проявляет все свойства щелочей: реагирует с кислотными и амфотерными оксидами, кислотами, растворами солей, например:

$$egin{array}{lll} NaOH & + & P_2O_5 & \rightarrow & Na_3PO_4 & + & H_2O \\ \emph{основаниe} & \emph{оксид} & \emph{соль} \\ \emph{кислотный} & & \emph{фосфат} \\ \emph{ему} & & \emph{натрия} \\ \emph{соответствует} \\ \emph{кислота} & & \emph{III} \\ \emph{H}_3PO_4 & & & \\ \end{array}$$

Задание 2.12. Составьте уравнения реакций взаимодействия раствора каустической соды с оксидом алюминия, карбонатом кальция, сульфатом натрия, нитратом цинка (в том числе с избытком щёлочи). Все ли реакции возможны? Почему?

Соединения щелочных металлов изменяют окраску пламени. Например, соединения натрия окрашивают пламя в жёлтый цвет, лития — в красный, калия и цезия — в фиолетовый, рубидия — в рубиновый. Более того, название элемента рубидия связано именно

с цветом, в который окрашивают пламя его соединения. Это качественные реакции на соединения щелочных металлов.

Щелочные металлы получают электролизом расплавов некоторых их соединений. Например, для получения натрия используют поваренную соль.

Вопрос. Можно ли получать эти металлы электролизом *раствора*? Почему? Составьте схему электролиза раствора и расплава хлорида калия.

Задание 2.13. Опишите по разобранной выше схеме свойства калия и его соединений.

Многие соединения натрия нашли применение в быту и промышленности, причём многие соединения натрия называют «сода» от лат. sodium.

Так, **каустическая сода** NaOH применяется для получения мыла, в производстве алюминия, искусственных волокон и др.

Кальцинированная сода Na_2CO_3 и её десятиводный гидрат — **кристаллическая сода** $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — тоже применяется при получении мыла, а также при варке стекла, стирке белья и др.

Стекло — это твёрдый раствор, состоящий из оксидов кремния, натрия, магния, калия и кальция (подробнее см. гл. 5.10). Аналогичное применение имеет **поташ** K_2CO_3 .

Но в пищу эти «соды» не употребляются! При приготовлении пищи используют пищевую (питьевую) соду NaHCO₃ и поваренную соль NaCl. Питьевая сода используется при лечении простуды, её кладут в печенье, пирожки. Без соли NaCl почти любая еда

покажется невкусной, без неё невозможно законсервировать мясо, овощи, грибы. Поваренная соль — жизненно важное вещество, поскольку оно входит в состав плазмы крови (кровь солёная!), обеспечивает постоянство давления крови и создаёт условия существования красных кровяных телец. Без поваренной соли не образуется в желудке соляная кислота, необходимая для переваривания пищи.

2.4. Щёлочноземельные металлы

Металлы главной подгруппы II группы, в отличие от щелочных металлов, имеют довольно разнообразные свойства.

Вопросы.

- 1. Сколько электронов на внешнем уровне атомов этих металлов?
- 2. Какой металл более активен: натрий или магний? Почему?

Эти металлы имеют на внешнем уровне по 2 электрона, следовательно, они менее активны, чем их «соседи» — щелочные металлы, так как на отрыв второго электрона нужно затратить существенно больше энергии, чем на отрыв первого электрона. (Сопоставьте данные табл. 3 и 4.)

Обратите внимание, что появление второго валентного электрона резко повышает не только значение энергии ионизации, но и делает металлическую связь более прочной. Поэтому эти металлы имеют большую плотность, существенно более высокие температуры плавления (см. табл. 4).

Таблица 4 Физические параметры щёлочноземельных металлов

Ме- талл	Радиус атома, Å	Радиус иона	Энергия иониза- ции (для 2-го элек- трона), эВ	Темпе- ратура плав- ления, °C	Темпе- ратура кипе- ния, °С	Плот- ность, г/см ³
Be	1,13	0,31	18,21	1284	2450	1,848
Mg	1,60	0,65	15,03	651	1107	1,739
Ca	1,97	0,99	11,87	851	1482	1,54
Sr	2,15	1,13	11,03	770	1380	2,63
Ba	2,21	1,35	10,00	710	1640	3,76

Вопрос. Как изменяется металлическая активность в подгруппе сверху вниз? В периоде слева направо? Почему?

В этой подгруппе, как и у щелочных металлов, сверху вниз увеличивается сила оснований, т. е. способность диссоциировать в водных растворах на ионы. Кроме того, по сравнению со щелочными металлами увеличивается заряд иона, а значит, усиливается притяжение аниона ОН- к катиону металла в гидроксиде:

ионы Na^+ и OH^- притягиваются слабее, чем Mg^{2^+} и OH^-

Поэтому первые два химических элемента этой подгруппы уже *не образуют щелочей*:

$${\rm Be(OH)}_2$$
 — амфотерный гидроксид перастворимые ${\rm Mg(OH)}_2$ — слабое основание основания!

Кальций уже образует сильное основание — щёлочь, а стронцию и барию соответствуют ещё более сильные основания.

ЗАПОМНИТЕ:

Ca, Sr, Ba, Ra -*щёлочноземельные* 7 металлы.

Несмотря на эти различия, перечисленные химические элементы имеют много сходного в свойствах.

Вопрос. Какую валентность проявляют эти химические элементы в соединениях?

Главное сходство химических элементов главной подгруппы II группы заключается в том, что они проявляют в соединениях постоянную валентность II, так как на внешнем уровне имеют по два электрона, а на предвнешнем уровне нет незавершённых подуровней.

Рассмотрим свойства химических элементов главной подгруппы II группы на примере *кальция*. Строение атома кальция изображается схемой:

$$_{20}$$
Ca $\overset{?}{2}$ $\overset{?}{8}$ $\overset{?}{8}$ $\overset{?}{2}$, или $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$

⁷ «Земли» — устаревшее название тугоплавких оксидов металлов, которые входят в состав почвы (земли).

Имея два валентных электрона, $...4s^2$, кальций является активным металлом, поскольку все они расположены на внешнем уровне. Его постоянная валентность равна двум:

$$-2e^{-}$$
Ca ...4s² \rightarrow Ca²⁺ ...4s⁰

Простое вещество «кальций» — довольно прочный, серебристо-белый мягкий металл.

Активно реагирует с кислородом (при нагревании воспламеняется), водородом, неметаллами, водой, растворами кислот:

$$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$$
 гидрид кальция
$$Ca + N_3 \rightarrow ?$$

Вопрос. Почему атом азота присоединяет три электрона?

Задание 2.14. Составьте уравнения реакций кальция с кислородом, бромом Br_2 , фосфором, водой, соляной кислотой.

Оксид кальция **CaO** (негашёная известь) очень активно реагирует с водой с выделением такого большого количества теплоты, что вода закипает:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Q$$

Этот процесс называется «гашением извести», а систему называют «кипелкой».

Вопрос. С какими ещё веществами может реагировать оксид кальция?

Как *основный* оксид CaO реагирует с *кислотными* и амфотерными оксидами и с *кислотами*.

Задание 2.15. Закончить уравнения этих реакций:

a) CaO +
$$SO_2 \rightarrow$$

Гидроксид кальция **Са(OH)**₂ (гашёная известь) проявляет все свойства шелочей.

Задание 2.16. Составить уравнения реакций:

$$Ca(OH)_{2} + SiO_{2} \rightarrow$$

$$\Pi e coK$$

$$Ca(OH)_{2} + H_{3}PO_{4} \rightarrow$$

$$Ca(OH)_{2} + Na_{2}CO_{3} \rightarrow$$

Прозрачный раствор гидроксида кальция **Ca(OH)**₂ в воде называется известковой водой. Она мутнеет при пропускании через неё углекислого газа:

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

Этот эффект реакции считают качественным признаком того, что в данном растворе присутствуют ионы кальция. Убедиться в этом поможет также реакция с пламенем: все соединения кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

Щёлочноземельные металлы получают так же, как и щелочные металлы.

Задание 2.17. Опишите по предложенной схеме свойства магния и его соединений.

Многие соединения кальция играют заметную роль в нашей жизни. Достаточно сказать, что фосфат кальция, карбонат кальция составляют основу костей, зубов.

Без ионов кальция не может свертываться кровь. Без соединений кальция невозможно построить дом, так как известь (гашёная и негашёная) обеспечивает скрепление строительных блоков друг с другом:

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

Образование в результате этих реакций прочных нерастворимых солей кальция надёжно скрепляет стены. Аналогичные реакции происходят при схватывании цемента, который представляет собой смесь оксидов кальция, магния и кремния (песок). В сухом состоянии реакция не идёт, а при добавлении воды начинается химическая реакция

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$$

и смесь застывает. Образуется бетон.

Задание 2.18. Составьте уравнения реакций, которые происходят при застывании цемента.

Оксид кальция в больших количествах получают обжигом известняка:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
 известняк

2.5. Жёсткость воды

Карбонат кальция ${\bf CaCO}_3$ составляет основу мела, мрамора, известняка. Из него состоят целые горы и пласты земной коры. Под действием воды и углекислого газа из воздуха карбонат кальция переходит в водорастворимое состояние — гидрокарбонат кальция:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$
 нерастворим растворим

Аналогичные процессы происходят и с карбонатом магния. В результате этих и других процессов в природной воде появляются ионы кальция и магния (Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Вода, содержащая ионы кальция и магния, называется ЖЁСТКОЙ. Этот термин возник из-за того, что некоторые овощи и плоды под действием такой воды становятся жёсткими: ионы кальция и магния вступают в реакцию с органическими компонентами плодов и овощей.

Чаще всего жёсткая вода приносит неприятности: долго развариваются продукты, плохо моет мыло:

$$C_{17}H_{35}COONa + CaSO_4 \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca \downarrow + Na_2SO_4$$
 стеарат натрия (мыло)

на стенках котлов и труб появляется слой накипи, что может привести к авариям:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Накипь, конечно, можно растворить при помощи соляной кислоты.

$$CaCO_3 + HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$
 нерастворим растворим

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Вопрос. Можно ли растворить накипь при помощи серной, азотной, фосфорной кислот? Ответ подтвердите ионно-молекулярными уравнениями реакций.

Но лучше всего в случаях, когда жёсткость воды повышена, а это нежелательно, умягчать воду. Для этого ионы кальция и магния можно перевести в нерастворимое состояние.

Вопрос. Умягчается ли вода при кипячении?

Вода при кипячении умягчается частично, так как при этом только гидрокарбонат-ионы \mathbf{HCO}_3^- переводятся в нерастворимый карбонат.

Жёсткость, обусловленная наличием гидрокарбонатов, называется временной.

Эта жёсткость устраняется при кипячении, поскольку растворённые гидрокарбонаты кальция и магния переходят в осадок:

$$Mg(HCO_3)_2 \Rightarrow MgCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Полученный карбонат магния подвергается гидролизу как соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, которая находится в горячем разбавленном растворе. Поэтому в состав накипи входит основной карбонат магния.

$$2Mg(HCO_3)_2 \rightarrow (MgOH)_2CO_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow + H_2O$$

Но некоторые соли кальция и магния (сульфаты, хлориды) при нагревании их водных растворов не изменяются.

Жёсткость воды, которая остаётся после кипячения воды в течение часа, называется постоянной.

Для того чтобы устранить постоянную жёсткость, в воду добавляют вещества, образующие с ионами кальция и магния осадки. Чаще всего для умягчения воды используют кальцинированную соду **Na₂CO₃**:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

 $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$

Кальцинированная сода входит в состав стиральных порошков, которые также содержат и фосфаты. Эти вещества «автоматически» смягчают воду при стирке. Кроме того, для связывания ионов кальция и магния используют комплексоны и катиониты. Эти вещества связывают ионы жёсткости (Ca²⁺ и Mg²⁺) в прочные комплексные соединения и умягчают воду.

2.6. Задачи по теме «Количественный состав растворов и смесей»

Внимание! Если в условии упоминается *смесь* веществ или *раствор*, то составлять уравнения реакций нужно для всех компонентов смеси, указывая, идёт реакция или нет, а затем выполнять расчёт, оформляя решение задачи по каждому уравнению так, как было показано ранее (см. Самоучитель 1, глава 31.1).

Задачи такого типа решаются по-разному, но в любом случае следует помнить, что массу (объём) смеси нельзя подставлять в уравнение реакции и нельзя находить по уравнению реакции.

Такие задачи можно условно разделить на две группы:

- задачи, в которых имеется хотя бы одна величина, которую можно сразу подставить в уравнение реакции и сделать необходимый расчёт;
- задачи, в которых таких данных нет. Рассмотрим задачу первого типа.

ЗАДАЧА 1. Смесь меди и алюминия массой **10** г обработали раствором щёлочи. При этом выделилось **10** л газа (н. у.). Определить состав смеси в масс.% (массовые доли алюминия и меди в смеси).

Составим уравнения реакций:

$$x$$
, r $2A1 + 2NaOH + 2H_2O \Rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$ 3 моль $m = 2 \cdot 27 = V = 3 \cdot 22, 4 = 67, 2$ π

Составим пропорцию и определим массу алюминия в смеси:

$$x = 54 \cdot 10 : 67,2 = 8 \, \text{F}$$

отсюда
$$\dot{\omega}(Al) = 8: 10 = 0,8 \ (80\%); \ \dot{\omega}(Cu) = 100 - 80 = 20\%$$
 Ответ: $\dot{\omega}(Al) = 80\%, \ \dot{\omega}(Cu) = 20\%$

В задачах второго типа в химическом превращении участвуют все компоненты смеси, в результате чего образуется *смесь* газов или других продуктов реакции.

ЗАДАЧА 2. На нейтрализацию **20** г смеси гидрофосфата и дигидрофосфата натрия потребовалось **25** г **40%**-ного раствора NaOH. Определить состав смеси.

Составим уравнения реакций:

$$a, \Gamma$$
 X, МОЛЬ
 $NaH_2PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 2H_2O$
 $m = 120 \Gamma$ 2 МОЛЬ
 $(20-a), \Gamma$ У, МОЛЬ
 $Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$
 $m = 142 \Gamma$ 1 МОЛЬ

Определим количество вещества **NaOH**, которое содержится в растворе (можно считать, используя значение массы этого вещества, но более простые числа в данном случае получаются, если используется величина «моль»):

$$m(NaOH) = 25 \cdot 0,4 = 10 \ \Gamma$$

 $\nu(NaOH) = 10 : 40 = 0,25 \ моль,$
 $m(NaOH) = m(pаствора) \cdot \omega(NaOH, p-p)$

Внимание: количество вещества щёлочи можно рассчитать сразу:

$$\nu({\bf NaOH}) = m({\bf pactbopa}) \cdot \omega({\bf NaOH}, {\bf p-p}) / M({\bf NaOH}) = {\bf 25} \cdot 0.4 : 40 = 0.25 \text{ моль}$$

Теперь используем приём, который был отработан в задаче **11 (гл. 5.4 Самоучителя 2–1)**: в случаях, когда не хватает данных, чтобы подставить их в уравнение реакции или формулу, нужно прибегнуть к **приёму**, когда *неизвестная* величина (о ней спрашивается в задании) принимается за известную и обозначается **a**.

В данном случае: **пусть** в смеси содержится **a**, **r** дигидрофосфата, тогда гидрофосфата содержится (20 - a), **r**. Подставим эти величины в уравнения реакций и найдём неизвестные значения **x** и **y**:

$$x=2a:120=0,0167a$$
 Всегда избавляйтесь от дробей — превращайте их в десятичные дроби (коэффициенты)

Поскольку $\mathbf{x} + \mathbf{y} = \mathbf{0}, 25$ моль, получаем уравнение 0,0167a + 0,007(20 - a) = 0,25 или

1,67a + 0,7(20 - a) = 25 (все члены предыдущего равенства умножены на 100)

$$1,67a + 14 - 0,7a = 25$$

$$0.97a = 11$$

a=11,34, т. е. m(дигидрофосфата)=11,34 г, a

 $m(\Gamma$ идрофосфата) = $20 - 11,34 = 8,66 \Gamma$

Ответ: смесь состояла из 11,34 г дигидрофосфата и 8,66 г гидрофосфата.

Попробуйте решить задачу: глава 2, № 15

Описанный выше приём, который был отработан в задаче **11 (гл. 5.2 Самоучителя 2—1)** становится единственно возможным способом решения задач, в которых «нет данных».

ЗАДАЧА 3. Определить *массовую долю сульфата натрия* в нейтральном растворе, полученном при растворении гидрокарбоната натрия в 10%-ном растворе серной кислоты. Напомним, что приём заключается в том, что определяемая величина считается известной и обозначается буквой A, решение задачи начинается со слова «пусть».

В данном случае: пусть *массовая доля сульфата натрия* равна А%, это означает, что 100 г полученного раствора содержит А, г сульфата натрия. Подставим эти данные в уравнение реакции:

$$z$$
, Γ x , Γ A , Γ y , Γ $2NaHCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2$ $m = 2 \cdot 84 \Gamma = m = 98 \Gamma$ $m = 142 \Gamma$ $m = 2 \cdot 44 \Gamma = 88 \Gamma$

Найдём массу кислоты в исходном растворе:

$$x = 98A/142 = 0,69A, \Gamma$$

и массу исходного раствора:

$$m(pacтворa) = 0,69A : 0,1 = 6,9A, г$$

В этом растворе растворили z, г гидрокарбоната натрия:

$$z = 168A/142 = 1.18A$$
, Γ

В результате реакции выделилось у, г газа:

$$y = 88A/142 = 0,62A, \Gamma$$

Массу **полученного** раствора всегда следует рассчитывать по формуле:

m(полученного раствора) = m(исходного раствора) + m(добавленных веществ) — m(газа или осадка)

После выделения у, г газа масса полученного раствора равна:

$$m$$
(полученного раствора) = $6.9A + 1.18A - 0.62A = 7.46A$, г,

что составляет 100 г.

Найдём значение A: A = 100: 7,46 = 13,4 %

При получении растворов происходят не только физические процессы (дробление вещества, диффузия), но и взаимодействие вещества и растворителя. (Подробнее см. Самоучители первого и второго уровня, главы «Растворы».) Иногда в результате такого взаимодействия образуются новые вещества. В этом случае необходимо составить уравнение или схему происходящего процесса, а в расчётной формуле указывать, о каком веществе идёт речь.

Попробуйте решить задачу: глава 2, № 13

ЗАДАЧА 4. В каком объёме воды следует растворить **14,2** г фосфорного ангидрида, чтобы получить **49**%-ный раствор ортофосфорной кислоты?

Решение. Составим уравнение реакции, происходящей при растворении оксида фосфора:

$14,2$
 г $^{}$ х, г $^{}$ P_2O_5 + $3H_2O$ \Rightarrow $2H_3PO_4$ $^{}$ 1 моль $^{}$ 2 моль $^{}$ $m = 142$ г $m = 2 \cdot 98 = 196$ г

Составив пропорцию, получаем:

$$14,2 \ \Gamma \ \mathbf{P_2O_5} - \mathbf{x}, \ \Gamma \ \mathbf{H_3PO_4}$$

$$142 \ \Gamma \ \mathbf{P_2O_5} - 196 \ \Gamma \ \mathbf{H_3PO_4},$$
 отсюда $\mathbf{x} = \mathbf{19,6} \ \Gamma \ \mathbf{H_3PO_4}$

Поскольку необходимо получить 49%-ный раствор, то его количественный состав можно выразить так:

49 %
$$\rightarrow$$
 49 г H_3 PO₄ содержится в **100** г раствора, в котором **51** г воды

y = 20,4 г воды потребовалось *для растворения* полученной кислоты.

HO! Кислота ещё *не получена*, поскольку мы не определили, сколько граммов воды потребуется для образования этой кислоты. Вернёмся к уравнению реакции:

Отсюда: z = 5,4 г воды потребовалось на *получение* фосфорной кислоты.

Обшая масса волы:

$$m(H_2O) = 5.4 + 20.4 = 25.8 \ \Gamma$$

V(H_2O) = **25.8 м**л

Ответ: 14,2 г P_2O_5 следует растворить в **25, 8 мл** воды.

Определение молярных соотношений реагирующих веществ (по уравнению реакции) и количества вещества каждого реагента позволяет очень быстро, практически «в уме» решать задачи, где процесс протекает в несколько стадий.

ЗАДАЧА 5. На растворение смеси, состоящей из железа и его оксида (III) израсходовано **132,8** мл **20**%-ной соляной кислоты ($\rho = 1,09$ г/мл). Полученный газ при сгорании образует **3,6** г воды. Определить массовую долю железа в смеси.

Решение. Поскольку в задаче описываются 3 реакции, задачу целесообразно решать обозначенным выше способом. Найдем массу и количество вещества хлороводорода и воды:

$$v (H_2O) = m / M = 3.6 / 18 = \mathbf{0.2}$$
 моль
$$m (соляной кислоты) = \rho \cdot V (раствора) = 1.09 \cdot 132, 8 = 144,75 \ r$$

$$m (HCl) = \dot{\omega} (HCl) \cdot m (соляной кислоты) = 28,95 \ r$$

$$v (HCl) = 28,95: 36,5 = \mathbf{0.8}$$
 моль

Подставим v (H_2O) в уравнение (3) и определим, сколько моль HCl и железа участвовало в реакции (1):

6 моль

1 моль

$$\begin{array}{cccc}
0.2 & \text{моль} & \leftarrow & 0.2 & \text{моль} \\
2H_2 & + & O_2 & \rightarrow & 2H_2O \\
2 & \text{моль} & & & & & & & & \\
\end{array} \tag{3}$$

Комментарий. Поскольку весь водород, который выделился в реакции (1), был сожжён и превращён в воду, количество водорода в реакции (3) и (1) одинаково. В реакции (1) количество HCl вдвое больше количества вещества и водорода и железа. Отсюда получение величины.

Итак, в реакции (1) участвует 0,4 моль HCl, а всего хлороводорода 0,8 моль. Поэтому в реакции (2) участвует тоже 0,4 моль HCl. Исходя из молярных соотношений реагентов получаем пропорцию:

1 моль
$$\mathbf{Fe_2O_3}$$
 реагирует с **6** моль \mathbf{HCl} х моль $\mathbf{Fe_2O_3} \to \to \to \mathbf{0.4}$ моль \mathbf{HCl}

Отсюда x = 0, 067 моль **Fe₂O₃**

Теперь можно определить массы железа и его оксида, а также ответить на поставленный вопрос:

$$m(Fe) = 0.2 \cdot 56 = 11.2 \ \Gamma$$

 $m(Fe_2O_3) = 0.067 \cdot 160 = 10.72 \ \Gamma$
 $m(смеси) = 21.92 \ \Gamma$
Ответ. $\dot{\omega}(Fe) = 11.2/21.92 = 0.511 \ (51.1\%)$

Попробуйте решить задачи из главы 4 № 10 и 24.

2.7. Задачи на «избыток - недостаток»

ЗАДАЧА 6. Какой объём водорода выделится при взаимодействии **5,4** г алюминия с **200** г **12**%-ного раствора серной кислоты? Чему равны массовые доли веществ в полученном растворе?

Если в условии задачи имеется легко узнаваемый **признак**: указаны данные для *обоих* (или всех) реагирующих веществ, то в этом случае вначале следует провести анализ *на «избыток — недостаток»*. Для этого нужно определить количество (в моль) реагирующих веществ. Затем по *уравнению реакции* определить молярное соотношение этих веществ и сделать вывод: какое из них находится *в недостатоке*. Именно по этой величине (в моль!) ведутся последующие расчёты.

Решение. Определим массы и количество вещества для алюминия и серной кислоты:

$$m(H_2SO_4) = \dot{\omega} \cdot m(pаствора) = 0.12 \cdot 200 = 24 \, \Gamma$$

 $v(H_2SO_4) = m : M = 24 : 98 = 0,24$ моль (всегда определяйте две значащие цифры после запятой!)

$$\nu(Al) = 5,4:27 = 0,2$$
 моль

Составим уравнение реакции:

$$2A1 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

2 моль 3 моль

Из уравнения реакции видно, что молярные соотношения исходных веществ 2:3, это означает, что 0,2 моль алюминия реагируют полностью с 0,3 моль серной кислоты, но этой кислоты имеется только 0,24 моль, т. е. её недостаток. Укажем количество вещества серной кислоты (0,24 моль) в уравнении реакции и выполним расчёт *по коэффициентам*:

$$0,16 \, \text{моль} \leftarrow \mathbf{0,24} \, \text{моль} \rightarrow 0,08 \, \text{моль} \rightarrow 0,24 \, \text{моль}$$
 $2 \, \text{Al} + 3 \, \text{H}_2 \, \text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2 \, (\text{SO}_4)_3 + 3 \, \text{H}_2$
 $\mathbf{2} \, \text{моль} \qquad \mathbf{3} \, \text{моль} \qquad 1 \, \text{моль} \qquad 3 \, \text{моль}$

Теперь можно ответить на все вопросы задачи. Объём водорода рассчитать несложно, поскольку мы уже определили количество (моль) этого вещества.

Задание. Рассчитайте объём водорода.

Для того чтобы определить массовые доли растворённых веществ, нужно установить, какие вещества растворимы. В данном случае — это серная кислота и соль. Но серная кислота вступила в реакцию полно-

стью. Массу соли рассчитайте по количеству вещества её.

Массу полученного раствора всегда следует рассчитывать по формуле:

m(полученного раствора) = m(исходного раствора) + m(добавленных веществ) — m(газа или осадка)

В данном случае:

$$m$$
(полученного раствора) = m (исходного раствора) + $+$ m (растворённого Al) m (H_{2})

Обратите внимание: следует учитывать не ту массу алюминия, которую добавили в раствор, а только ту, которая *вступила в реакцию*:

$$m(Al) = 0.16$$
 моль · 27 г/моль = **4.32** г

Задание. Рассчитайте массу раствора, предварительно рассчитав массу водорода.

Теперь рассчитаем массовую долю соли в полученном растворе:

$$\dot{\omega}$$
(соли) = $\frac{m(\text{соли})}{m(\text{раствора})}$ = 27,36 : 204,2 = 0,134 (13,4%)

Ответ: массовая доля сульфата алюминия равна 13,4%, а объём водорода — 5,4 л.

Попробуйте решить задачи: глава 2, № 14, 18, 30, 32.

Анализ на «избыток — недостаток» позволяет установить и качественный и количественный состав реак-

ционной смеси. Особенно важен этот анализ в случае, когда могут получаться кислые или основные соли.

ЗАДАЧА 7. Установить состав и массу солей, если в раствор, содержащий **28** г КОН, пропустить: **a)** 15 л СО,; **б)** 10 л СО,; **в)** 2,5 л СО,.

При решении подобных задач следует учитывать, что при взаимодействии щелочей с многоосновными кислотами или их ангидридами могут получаться как средние, так и кислые соли. В данном случае, если молярное соотношение компонентов 1:1, то образуется кислая соль:

$$KOH + CO_2 \rightarrow KHCO_3$$

А если щёлочь в избытке (2:1 и более), то получается средняя соль:

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

Поэтому вначале нужно рассчитать количество вещества обоих компонентов:

$$\nu(KOH) = 28:56 = 0,5$$
 моль

а)
$$\nu(CO_2) = 15$$
: 22, $4 = 0,67$ моль

б)
$$\nu(CO_2) = 10$$
: 22, $4 = 0.45$ моль

в)
$$\nu(CO_2) = 2.5$$
: 22, 4 = 0.11 моль

В случае (**a**) $\nu(CO_2) > \nu(KOH)$, поэтому образуется только кислая соль:

0,5 моль (0,67 моль)
KOH +
$$CO_2 \rightarrow KHCO_3$$

В этом случае углекислый газ находится в избытке, а его избыток не может реагировать с солью дальше.

Значит, образуется только кислая соль в количестве 0,5 моль (считаем по «недостатку»).

В случае (в) $\nu(\text{CO}_2) < \nu(\text{KOH})$, т. е. когда KOH в избытке, происходят обе реакции. Легко видеть, что 0,11 моль CO_2 полностью прореагирует с 0,11 · 2 = 0,22 моль KOH. Поэтому, фактически, идёт только вторая реакция:

$$(0,5 \text{ моль})$$
 0,11 моль \rightarrow 0,11 моль
2KOH + CO₂ \rightarrow K₂CO₃ + H₂O

и образуется только средняя соль в количестве 0,11 моль. В случае (б) идут обе реакции:

$$(0,5 \text{ моль})$$
 0,45 моль \rightarrow 0,45 моль
КОН + **СО**₂ \rightarrow **КНСО**₃

Здесь остаётся в избытке 0.5-0.45=0.05 моль КОН, который вступает в следующую стадию процесса:

$$(0,45 \text{ моль})$$
 0,05 моль $\rightarrow 0,05 \text{ моль}$ $KHCO_3 + KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$

В результате остаётся 0,45-0,05=0,4 моль **КНСО**₃ и образуется 0,05 моль **К,СО**₃.

Смотри также Самоучитель 1, раздел 4.

ВЫВОДЫ по главе 2

К s-элементам относятся водород, гелий, щелочные и щёлочноземельные металлы. Водород — самый распространённый элемент во Вселенной. Его очень мало в атмосфере Земли, но атомы водорода входят в состав самого распространённого вещества на нашей планете — воды.

Щелочные металлы — это простые вещества, которые образованы элементами главной подгруппы первой группы. Это очень активные металлы, которые образуют с водой сильные растворимые основания — шёлочи.

Щёлочноземельные металлы — это простые вещества, которые образованы некоторыми элементами главной подгруппы второй группы **Ca**, **Sr**, **Ba**. Эти очень активные металлы тоже образуют с водой сильные растворимые основания — щёлочи.

Ионы кальция и магния делают воду жёсткой.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 2

- 1. Какие химические элементы относятся к s-элементам? Почему большинство из них являются активными металлами?
- 2. Предложите не менее семи способов получения водорода. Составьте необходимые уравнения реакций.
- 3. Закончить уравнения реакций:

a) Na + H, \rightarrow

B) $CuO + H_{,} \rightarrow$

6) $N_1 + H_2 \rightarrow \Gamma$ $S + H_2 \rightarrow \Gamma$

Какие свойства — окислителя или восстановителя — проявляет в каждом случае водород?

- 4. Какие металлы и почему называются щелочными? Шёлочноземельными?
- 5. Осуществить превращения:

- a) $Na \rightarrow H_1 \rightarrow Fe \rightarrow Fe_1O_2$
- 6) Na \rightarrow NaOH \rightarrow Na,CO, \rightarrow NaNO,
- B) $Ca \rightarrow CaO \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow$ CaCl,

Назовите все соединения.

- 6. Составьте уравнения реакций:
 - а) литий + кислород \rightarrow
 - б) калий + вода →
 - в) рубидий + хлор →
 - г) натрий + сера →

- д) натрий + соляная кислота →
- е) рубидий + фосфорная кислота →

Какую валентность проявляют щелочные металлы во всех полученных соединениях? Почему?

- 7. Почему при попадании натрия в воду происходит взрыв, а при опускании магния или кальция в соляную кислоту взрыв не происходит?
- **8.** С какими из указанных ниже веществ может реагировать **гидроксид натрия**:
 - а) хлорид меди (II),
 - б) оксид кремния,
 - в) оксид меди (II),
 - г) нитрат калия,
 - д) оксид цинка,
 - е) серная кислота,
 - ж) оксид железа (III),
 - з) гидроксид железа (III),
 - и) гидроксид алюминия?
- **9.** Как, используя только *карбонат кальция и воду*, получить не мене пяти новых веществ? Составьте уравнения необходимых для этого реакций.
- 10. Какая вода называется «жёсткой»? Можно ли при помощи химических реакций сделать воду «мягкой»? Как?
- 11. Какие из солей: кальцинированная сода, фосфат натрия, поваренная соль устраняют постоянную жёсткость воды? Ответ подтвердить ионномолекулярными уравнениями реакций, считая, что в состав воды входит сульфат кальция.

12. Какие из перечисленных ниже веществ можно использовать для устранения общей жёсткости воды, содержащей сульфат магния и гидрокарбонат кальция:

кальцинированную соду, поташ, азотную кислоту, хлорид бария, гидроксид калия, фосфат натрия?

Ответ подтвердите ионно-молекулярными уравнениями реакций.

- 13. Определить массовую долю сульфата натрия в нейтральном растворе, полученном при растворении питьевой соды в 10%-ном растворе серной кислоты.
- 14. Смешали 98,3 мл 18%-ного раствора карбоната калия (пл. = 1,17 г/мл) и 83,1 мл 20%-ной соляной кислоты (пл. = 1,1 г/мл). Определить массовую долю веществ в полученном растворе и объём полученного газа.
- 15. Сколько граммов натрия нужно растворить в 300 мл 5%-ного раствора NaOH (пл. = 1,05 г/мл), чтобы получить 6%-ный раствор этой щёлочи?
- 16. Газ, полученный при обработке гидрида кальция водой, пропущен над раскалённым оксидом железа (II), в результате чего масса оксида уменьшилась на 1,6 г. Сколько граммов гидрида было обработано водой?8
- 17. При взаимодействии соляной кислоты со смесью магния и его карбоната выделилось 11,2 л смеси газов. После сжигания газа и конденсации водяных паров объём газов уменьшился до

⁸ См. Самоучитель 2–2, глава 1.4.

4,48 л. Определить массовую долю магния в исходной смеси (как металла и элемента).

18. К 200 г 3%-ного раствора хлорида кальция добавили 24 г кристаллической соды. Через полученную смесь пропустили 1,5 л СО₂, после чего раствор профильтровали. Вычислить массу осадка на фильтре.

Задания ЕГЭ

- 19. Основные свойства ослабевают в ряду веществ
 - 1) $Al_2O_3 \rightarrow MgO \rightarrow Na_2O$
 - 2) $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{Rb}_2\text{O}$
 - 3) $CaO \rightarrow MgO \rightarrow BeO$
 - 4) $B_2O_3 \rightarrow BeO \rightarrow Li_2O$
- **20.** Верны ли следующие суждения о магнии и его соединении:
 - А) Магний реагирует и с кислотами, и с щелочами.
 - Б) Оксид магния является основным оксидом.
- **21.** Верны ли следующие суждения об элементах IIA группы:
 - А) Барий более активный металл, чем бериллий.
 - Б) Осно́вный характер оксидов в ряду $BaO \rightarrow CaO \rightarrow MgO$ возрастает.
- **22.** Верны ли следующие суждения о металлах IIA группы:
 - А) При взаимодействии с кислородом преимущественно образуют пероксиды.
 - Б) Их гидроксиды являются щелочами.

- **23.** Верны ли следующие суждения о металлах и их соединениях:
 - А) Высшие оксиды всех элементов II группы проявляют основные свойства.
 - Б) Восстановительные свойства магния выражены сильнее, чем у бериллия.
- **24.** Верны ли следующие суждения о соединениях металлов:
 - A) Степень окисления натрия в водородном соединении равна —1.
 - Б) С возрастанием зарядов ядер атомов основные свойства гидроксидов, образованных элементами IIA группы, возрастают.
- **25.** Среди пяти химических элементов, символы которых указаны ниже:

K, Al, Ca, Cs, Li

найти два элемента, при сгорании которых в кислороде образуются соединения кислорода со степенью окисления равной -1.

- **26.** Оксид кальция реагирует с каждым из трёх вешеств:
 - 1) кислород, вода, серная кислота;
 - 2) соляная кислота, углекислый газ, вода;
 - 3) оксид магния, оксид серы (IV), аммиак;
 - 4) железо, азотная кислота, оксид фосфора (V).

27. Установите соответствие между реагирующими веществами и продуктами их взаимодействия:

 Реагирующие вещества
 Продукты взаимодейтвия

 A) Na и H₂O
 1) NaOH

 Б) Na₂O₂ и H₂O
 2) NaOH и H₂O₂

 В) Na₂O и H₂O
 3) Na₂CO₃ и O₂

 Г) Na₂O₂ и CO₂
 4) NaH и O₂

 5) NaOH и H₂

28. Установите соответствие между реагирующими веществами и продуктами их взаимодействия:

Реагирующие вещества взаимодейтвия А) $Be(OH)_2 + NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}}$ 1) $BeSO_4 + H_2$ Б) $Be(OH)_2 + NaOH_{(раствор)}$ ⇒ 2) $BeSO_3 + H_2O$ В) $Be(OH)_2 + SO_2$ ⇒ 3) $Na_2[Be(OH)_4]$ Г) $Be(OH)_2 + SO_3$ ⇒ 4) $BeSO_4 + H_2O$ 5) $Na_2BeO_2 + H_2O$ 6) $Na_2BeO_2 + H_2O$

29. Сокращённому ионному уравнению

$$HCO_3^- + Ca^{2+} + OH^- = CaCO_3 + H_2O$$

соответствует взаимодействие между:

- 1) кальцинированной содой и гашёной известью;
- 2) хлоридом кальция и пищевой содой;
- гидрокарбонатом кальция и каустической содой;

4) хлоридом кальция и основным карбонатом меди (II);

- 5) пищевой содой и известковым молоком.
- **30.** В **250** мл воды *осторожно* растворили **9,2** г натрия, затем добавили **300** г **12%**-ного раствора сульфата меди (II). Определить массовую долю соли в полученном растворе.
- 31. К 1200 г раствора гидроксида натрия добавили 490 г 40%-ной серной кислоты. Для нейтрализации полученного раствора потребовалось 143 г кристаллической соды. Рассчитать массовую долю щёлочи в исходном растворе.
- 8,4 г карбоната магния растворили в 250 мл 15%-ного раствора серной кислоты (ρ = 1,1 г/мл). Вычислить массовую долю соли в полученном растворе.
- 33. При растворении пероксида лития в воде выделяется кислород. Определить массовую долю щёлочи в растворе, полученном при растворении 2,3 г пероксида в 62 г воды. Какой максимальный объём углекислого газа может поглотить полученный раствор?

Глава 3. d-ЭЛЕМЕНТЫ

3.1. Обзор и характеристика d-элементов

В атомах d-элементов максимальной энергией обладают электроны предвнешнего d-подуровня. А на внешнем уровне этого атома имеются 1 или 2 s-электрона.

Задание 3.1. Укажите, в какой последовательности, согласно принципу наименьшей энергии, заполняются подуровни **3d**, **4s**, **4p**. В случае затруднения см. Само-учитель, 2-1, гл. 2.1.

Имея на внешнем уровне не более двух электронов, все d-элементы являются металлами. Таким образом, строение атома большинства d-элементов можно изобразить так:

$$...(n-1)d^x ns^2$$
 или $...(n-1)d^x ns^1$,

где \mathbf{n} — номер периода.

d-Элементы образуют *побочные* подгруппы всех групп.

Ранее было показано, что радиусы атомов химических элементов данного периода уменьшаются с возрастанием порядкового номера элемента. Одновременно, с увеличением порядкового номера возрастает заряд ядра атома. Следовательно, увеличивается сила притяжения электронов к ядру, а значит, увеличива-

ется энергия ионизации. В результате все d-элементы проявляют меньшую металлическую активность, чем s-элементы того же периода.

Вопрос. Чему равно число валентных электронов в атоме?

Число валентных электронов в атомах большинства химических элементов периодической системы равно номеру группы, поэтому число валентных электронов у d-элементов колеблется от 1 до 8. Однако, в отличие от элементов главных подгрупп, у d-элементов только 1 или 2 электрона находятся на внешнем уровне:

$$...(n-1)d^x ns^2$$
 или $...(n-1)d^x ns^1$,

а остальные валентные электроны находятся на предвнешнем энергетическом уровне, т. е. ближе к ядру. Отсюда два вывода: во-первых, d-элементы менее активны, чем «соседние» металлы главных подгрупп, а во-вторых, большинство d-элементов имеют переменную валентность, причём для всех d-элементов известны соединения с валентностью (II). Для многих d-элементов эта валентность является основной.

Задание 3.2. Составить схему строения атома марганца, указать возможные степени окисления этого атома. (При затруднении см. алгоритм в главе 2.1 Самоучителя 2—1.)

Реально атом марганца проявляет в соединениях степени окисления +2, +3, +4, +6, +7.

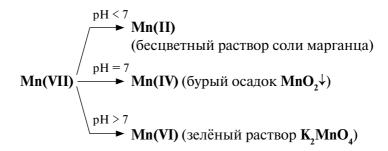
«Не отстают» от него и другие d-элементы. Исключение из этого правила составляют элементы II груп-

пы. Они имеют постоянную валентность II. Кстати, эта валентность (два) характерна для всех d-элементов.

Вопрос. Почему все d-элементы могут быть двухвалентными?

Таким образом, все d-элементы — это металлы низкой или средней активности, которые в некоторых соединениях проявляют валентность два.

Поведение перманганата калия $\mathbf{KMnO_4}$ в OBP и продукты реакции в них зависят от реакции среды. Например, в кислой среде $\mathbf{KMnO_4}$ восстанавливается до двухвалентного состояния, образуя соли $\mathbf{Mn(II)}$, в нейтральной — образуется осадок диоксида марганца, а в щелочной — манганаты:



Смотри также главу 8.4 Самоучителя 2-1.

Кроме того, для d-элементов характерно образование комплексных соединений (см. гл. 3.3).

3.2. Подгруппа меди

Задание 3.3. Составить схему строения атома меди.

Если использовать правила, изложенные в гл. 2 Самоучителя 2—1, то получаем схему:

Распределение электронов по квантовым ячейкам показывает, что электроны d-подуровня могут перемещаться на **4р**-подуровень или «проваливаться» на **3d**-подуровень.

Поскольку **3d**-подуровень имеет меньшую энергию, чем **4p**-подуровень, то происходит именно «провал» электрона на **3d**-подуровень. И поскольку при этом образуется завершённый подуровень, то такое состояние атома закрепляется как основное. Таким образом, строение атома меди и других элементов этой подгруппы (Cu, Ag, Au) можно изобразить так:

...
$$(n-1)d^{10}$$
 ns¹

Это означает, что, во-первых, эти химические элементы имеют один валентный электрон, что соответствует номеру группы; во-вторых, в возбуждённом состоянии:

атом каждого из этих элементов имеет **три** неспаренных электрона. Поэтому в соединениях и медь, и серебро, и золото проявляют **три** степени окисления +1, +2 и +3, но «любимая» степень окисления — **одна** (она подчёркнута и выделена **жирным** шрифтом).

Рассмотрим свойства этих химических элементов на примере *меди* и её соединений. Прежде всего, заглянув в ряд напряжений, заметим, что все эти химические элементы находятся после водорода. Следовательно, это неактивные металлы, которые не реагируют с растворами большинства кислот, если их анионы не являются сильными окислителями. Потому медь не реагирует с соляной кислотой, но растворяется в азотной кислоте любой концентрации:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

Тем не менее медь, серебро и золото проявляют ярко выраженные металлические свойства: они имеют высокую тепло- и электропроводность (один валентный электрон), пластичны (из них легко получить тончайшую проволоку и даже нити). Поэтому Си и Ад могут реагировать с активными неметаллами: кислородом, серой, галогенами. Золото в такие реакции не вступает — это самый инертный металл.

Задание 3.4. Составьте уравнения таких реакций для мели.

При взаимодействии растворимых солей меди (II) с растворами щелочей образуется голубой осадок гидроксида меди (II):

$$Cu^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_{2}$$

Уже через несколько минут голубой осадок начинает чернеть: идёт самопроизвольный процесс разложения этого нерастворимого основания:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

Об этом свойстве следует помнить, когда это вещество используется для обнаружения некоторых функциональных групп в органических соединениях. Так, при выполнении качественных реакций с глюкозой, глицерином, альдегидами используют только свежеприготовленный гидроксид меди (II). При восстановлении гидроксида меди (II) может образоваться жёлтый гидроксид меди (I), который разлагается до красного оксида:

$$CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O$$

В результате образуется *оранжевый осадок*, который содержит оба вещества.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-2

Вещество, полученное на катоде при электролизе раствора нитрата меди (II), нагрели с оксидом меди (II). При этом образовалось вещество красного цвета. Его растворили в конц. HNO_3 , при этом выделился бурый газ. В полученный раствор добавили щёлочь и конц. раствор аммиака. Составить уравнения четырёх описанных реакций.

Решение.

1. Составим уравнения реакций, происходящих на электродах (см. гл. 9.7 Самоучителя—1) и получим суммарное уравнение:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow Cu + O_2 + HNO_3$$

2. Полученный металл восстанавливает чёрный оксид **CuO** до *красного* оксида **Cu,O**:

$$Cu + CuO \rightarrow Cu_2O$$

3. Этот оксид, являясь восстановителем, окисляется азотной кислотой до двухвалентного состояния:

$$Cu_2O + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$

 NO_2 — бурый газ (подробнее см. главу 6.6). Далее происходит то, что описано ниже.

Голубая окраска растворов солей и гидроксида меди (II) является качественным признаком соединений меди (II). Дополнительной качественной реакцией является растворение гидроксида меди (II) в концентрированном растворе аммиака. В этом случае образуются комплексные соединения — аммиакаты:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

В данном случае голубой осадок растворяется с образованием ярко-синего раствора. Разнообразные комплексные соединения образуют и другие d-элементы, что является их характерной особенностью.

3.3. Элементарные сведения о комплексных соединениях

Комплексные соединения — это сложные («complex» — сложный) соединения, содержащие комплексный ион. Этот ион обозначается в квадратных скобках [X] и обычно содержит атом металла. Атом металла комплексного иона называется центральным атомом

и удерживает прочными ковалентными связями ионы или молекулы. Эти ионы и молекулы называются *лигандами*. Связь с лигандом обычно осуществляется по донорно-акцепторному механизму, причём атом металла является акцептором, а лиганд — донором. Число лигандов соответствует *координационному числу центрального атома*.

Наиболее активными лигандами являются молекулы воды (они образуют *аквакомплексы*), молекулы аммиака (аммиакаты), гидроксид-анионы (гидроксосоединения), угарный газ (карбонилы) и другие.

Важной особенностью некоторых комплексных соединений является их повышенная растворимость по сравнению с исходным соединением. Поэтому очень часто при образовании комплексного соединения исходный осадок растворяется. Например, гидроксид меди растворяется в концентрированном растворе аммиака:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Полученный аммиакат меди представляет собой ярко-синий раствор. Растворимые комплексные соединения могут диссоциировать в растворе, но комплексный ион никогда не диссоциирует:

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \xrightarrow{} [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2 OH^{-}$$

Комплексные соединения образуются при устранении жёсткости воды при помощи комплексонов, при отравлении угарным газом, при растворении амфотерных гидроксидов в щелочах, при обнаружении ионов железа при помощи жёлтой и красной кровяных солей. Рассмотрим некоторые из этих процессов.

3.4. Степени окисления хрома и свойства соединений хрома

Подгруппа хрома — это побочная подгруппа шестой группы.

Задание 3.5. Составьте полную и краткую электронные формулы атома хрома.

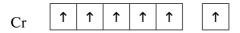
Если составлять эти формулы по правилам, которые изложены в соответствующих главах Самоучителей обоих уровней, то получаем:

$$Cr \ 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 3d^4 \ 4s^2$$

Однако строение реального атома хрома несколько иное. Почему? Потому что наиболее устойчивыми электронными структурами д-элементов являются полностью заполненные и наполовину заполненные д-подуровни. В данном случае устойчивая структура (наполовину заполненный д-подуровень) возникает, как и у меди, в результате «провала» электрона с 4s-подуровня на 3d-подуровень:

$$Cr...3d^5 4s^1$$

В результате у атома хрома имеется *шесть неспаренных* валентных электронов:



Поэтому атом хрома теоретически может проявлять в соединениях любую из степеней окисления

(валентностей): от +1 до +6. Реально атом хрома проявляет степени окисления +2, +3 и +6.

Задание 3.6. Составьте формулы оксидов и гидроксидов хрома с этими степенями окисления, предскажите их кислотно-основные свойства.

Если вы правильно выполнили задание, ваши ответы совпадут с данными табл. 5.

Таблица 5 Химические формулы и характер некоторых соединений хрома

Степень окисления	+2	+3	+6	
Оксид	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	
Характер оксида	Основный	Амфотерный	Кислотный	
Гидроксид	Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃	H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$	
Соль	CrCl ₂	CrCl ₃	$egin{aligned} \mathbf{K_2CrO_4} - \\ \mathbf{xpomat} \\ \mathbf{K_2Cr_2O_7} - \\ \mathbf{дихpomat} \end{aligned}$	

В главах Самоучителя, посвящённых классам неорганических соединений, указывалось, что кислотные свойства оксида и гидроксида зависят от степени окисления атома металла: чем выше степень окисления, тем сильнее проявляются кислотные свойства.

Поэтому оксид и гидроксид шестивалентного хрома проявляют кислотные свойства, причём молярное

соотношение оксида и воды в гидроксидах может быть различным:

если 1: 1, получаем
$$(H_2O + CrO_3) \rightarrow H_2CrO_4$$
 (хромовая кислота);
если 1: 2, получаем $(H_2O + 2CrO_3) \rightarrow H_2Cr_2O_7$ (дихромовая кислота).

Задание 3.7. Составьте уравнения реакций взаимодействия оксидов хрома с серной кислотой и гидроксилом калия.

Интересно отметить, что соединения хрома с разной степенью окисления имеют разную «фирменную» окраску. Например, все соединения трёхвалентного хрома имеют зелёную окраску, а шестивалентного хрома — жёлто-оранжевую. Поэтому элемент и получил такое название: «хромос» означает «цвет».

Например, при добавлении гидроксида натрия к серо-зелёной соли трёхвалентного хрома образуется серозелёный осадок гидроксида **Cr(OH)**₃. При добавлении к этому осадку кислоты осадок растворяется, и образуется раствор исходного цвета. Если растворять этот осадок в растворе *щёлочи*, то образуется ярко-зелёный раствор комплексного соединения:

$$Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow K[Cr(OH)_4]$$

Задание 3.8. Составьте уравнения перечисленных реакций в молекулярно-ионном виде. Какие свойства гидроксида доказывают эти реакции?

Тот же *серо-зелёный* осадок гидроксида **Cr(OH)**₃ получается, если к соли хрома добавить концентрированный раствор аммиака, причём избыток щёлочи в данном случае не приводит к растворению осадка.

Очень интересные свойства проявляют соединения шестивалентного хрома. Дело в том, что эти соединения являются, фактически, неорганическими индикаторами: в кислой среде устойчивы оранжевые дихроматы, а в щелочной — жёлтые хроматы. Причём при изменении рН среды хромат переходит в дихромат и наоборот:

$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

 $K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + H_2O$

Поскольку и хроматы, и дихроматы являются очень сильными окислителями, следует знать, что эти свойства хромат проявляет в щелочной среде и дихромат — в кислой.

Например, смесь дихромата калия с концентрированной серной кислотой называется «хромпик» и применяется для мытья лабораторной посуды. Эту смесь (если придётся) нужно применять очень осторожно не только потому, что концентрированная серная кислота очень опасна (см. гл. 7), но и потому, что дихроматы и хроматы сильно ядовиты.

Таким образом, на примере соединений хрома ещё раз прослеживается очевидная закономерность, применимая к соединениям *всех* многовалентных металлов:

чем выше степень окисления атома металла, тем сильнее проявляются и кислотные, и окислительные свойства соединения.

Поэтому соединения *двухвалентного* хрома являются восстановителями и в растворах быстро окисляются до трёхвалентного состояния.

В свою очередь, эти соединения трёхвалентного хрома могут проявлять и свойства восстановителей, и свойства окислителей. В результате такие соединения являются наиболее устойчивыми и чаще всего встречаются в природе.

Изменение окраски «зелёная → жёлтая» в ходе ОВР настолько характерна именно для соединений хрома, что этот процесс служит качественной реакцией на эти соединения. Кроме того, хромат бария имеет яркую жёлтую окраску и, поскольку остальные соединения бария бесцветны или являются белыми осадками, то реакция:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4$$

является качественной на хроматы и соли бария.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-3

Оксид хрома (III) сплавили с сульфитом калия и продукт реакции внесли в воду. Выпавший осадок добавили в раствор едкого натра и пропустили хлор, в результате получили раствор жёлтого цвета. При добавлении в полученный раствор сероводорода образуется осадок. Составить уравнения 4 реакций.

Решение.

1. При сплавлении происходит реакция:

$$Cr_2O_3 + K_2SO_3 \rightarrow KCrO_2 + SO_2$$

Примечание: при сплавлении сульфит калия разлагается аналогично карбонатам, причём щелочной оксид калия превращает амфотерный оксид хрома (III) в соответствующую соль (см. Самоучитель 1, гл. 2.3 или Самоучитель 2–1, гл. 6.1).

2. Под действием воды хромит подвергается гидролизу:

$$KCrO_2 + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + KOH$$

3. В щелочной среде, в присутствии окислителя, гидроксид хрома (III) превращается в жёлтый хромат:

$$^{+3}$$
 0 $^{+6}$ $^{-1}$

Примечание: для определения состава продуктов реакции следует составить электронный баланс. Сначала для хрома определим, что появление жёлтой окраски говорит об образовании соединений шестивалентного хрома:

$$+3$$
 $+6$ восстановитель — хром: $\mathbf{Cr} - 3\mathbf{e}^- \Rightarrow \mathbf{Cr}$ окислитель — хлор: $\mathbf{Cl} + 1\mathbf{e}^- \Rightarrow \mathbf{Cl}$ этой степени окисления соответствует кислота HCl, которая в щелочной среде превращается в соль.

Коэффициенты в полученной схеме расставьте сами.

4. Аналогично составляем последнюю ОВР:

$$+6$$
 -2 $K_2CrO_4 + H_2S + H_2O \rightarrow ?$

восстановитель — сера:
$$S - 2e^- \rightarrow S$$

Таким образом, продуктами реакции являются:

$$\rightarrow$$
 Cr(OH)₃ + S + KOH

Коэффициенты в полученной схеме расставьте сами.

Задание 3.9. Составьте таблицу аналогичную таблице 5 для оксидов и гидроксидов марганца со степенями окисления +2, +4, +6, +7. Предскажите их кислотноосновные свойства и окислительно-восстановительные свойства.

Если вы правильно выполнили задание, ваши ответы совпадут с данными табл. 6.

Таблица 6 Химические формулы и характер некоторых соединений марганца

Степень окисления	+2	+4	+6	+7
Оксид	MnO	MnO ₂	MnO_3	Mn ₂ O ₇
Характер оксида	Осно́в- ный	Амфотер- ный	Кислот- ный	Кислот- ный
Гидроксид	?	_	?	?

^	_	-
Окончание	maha	h
	mulli.	ι,

Степень окисления	+2	+4	+6	+7
Соль	?	_	K ₂ MnO ₄	KMnO ₄
Название соли	?	_	Манганат	Перман- ганат
Поведение в ОВР	И окислитель и восстановитель			Только окисли- тель

Задание 3.10. Заполните клеточки, в которых стоит знак вопроса.

3.5. Свойства железа и его соединений

Химический элемент «железо» входит в состав побочной подгруппы восьмой группы. Это необычная подгруппа: в её состав входят по три элемента в каждом периоде.

Эти три элемента составляют *триаду*. Возникает вопрос: как составить *краткую* электронную формулу атома для элементов триад? Ведь ранее приведённые правила для них не годятся.

Обратим внимание на положение каждого из элементов триады в периоде, точнее, в ряду *d-элементов периода*. Например, железо является *шестым* d-элементом четвёртого периода:

Поскольку, как было показано ранее, **s**-подуровень внешнего уровня у этих атомов завершён, то на внешнем уровне у атома железа будет 2 электрона, а на предвнешнем — **6** электронов (**шестой d**-элемент периода):

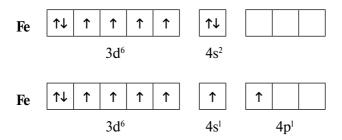
Fe. . .
$$3d^64s^2$$

Задание 3.11. Составьте краткие электронные формулы атомов никеля и кобальта.

Если вы правильно использовали вышеприведённый принцип, то получится:

Co...
$$3d^7 4s^2$$
; Ni... $3d^8 4s^2$

Краткая электронная формула атома железа показывает, что у него восемь валентных электронов, но соединения восьмивалентного железа неизвестны. Дело в том, что графическое изображение строения атома железа при помощи квантовых ячеек:



показывает, что в основном состоянии в атоме железа имеется *четыре* неспаренных электрона, а в возбуждённом состоянии появляется *шесть* неспаренных электронов. Но восемь неспаренных электронов быть не может, поскольку возбуждение и переход валентных

электронов с третьего уровня на четвёртый *невозмож*ны. Поэтому степень окисления +8 для железа невозможна!

У железа должно быть три основных валентных состояния: II, IV, VI. Соединений четырёхвалентного железа известно мало, соединений шестивалентного железа больше, но это тоже экзотика. Соединений двухвалентного железа достаточно много, но все они легко окисляются, переходя в трёхвалентное состояние. Как это состояние можно объяснить?

Вспомним, почему для атома хрома был выгоден «провал электрона»? Потому что при этом образовывался *наполовину заполненный* подуровень.

Вопрос. Каким образом может возникнуть такой подуровень у атома железа?

Очевидно, такой подуровень может образоваться, если формируется ион трёхвалентного железа:

$$Fe^{0} \dots 3d^{6} 4s^{2} - 3e^{-} \rightarrow Fe^{3+} \dots 3d^{5} 4s^{0}$$

Эта схема показывает, что только ион трёхвалентного железа имеет наполовину заполненный подуровень, что придаёт ему особую устойчивость. Поэтому в природе встречаются соединения преимущественно трёхвалентного железа:

 $\mathbf{Fe_2O_3}$ — гематит (красный железняк); $\mathbf{Fe_2O_3} \cdot \mathbf{FeO}$ — магнитный железняк,

 $\mathbf{Fe_2O_3} \cdot \mathbf{H_2O}$ — бурый железняк.

Все эти руды имеют буро-красную окраску. Интересно, что от этой окраски произошло слово «руда»: «рудый» означает «рыжий». Дело в том, что железные

руды встретились человеку давным-давно, и с освоения этих руд началась наша цивилизация, поскольку для разработки технологии выплавки железа из руды потребовались значительные интеллектуальные усилия, все знания, которые накопил человек.

Атомы железа (II) входят в состав гемоглобина крови. Именно эти атомы связывают кислород и транспортируют его по всем клеткам нашего организма.

При этом атом железа становится трёхвалентным, с характерной для этого состояния «кровавой» окраской. Кстати, название руды «гематит» и означает «кровавый».

Железо — очень распространённый элемент Периодической системы. Среди химических элементов, которые входят в состав земной коры, оно занимает четвёртое место (4,65% по массе), а среди металлов — второе. В центре Земли имеется массивное железноникелевое ядро, которое обеспечивает естественный магнетизм Земли, поскольку именно железо является веществом, которое легче других материалов намагничивается и сохраняет эти свойства длительное время. Прочие материалы с аналогичными свойствами называются ферромагнетиками («феррум» — латинское название железа).

Железо — серебристо-белый пластичный металл с температурой плавления 1535 °C. Это металл средней активности, тем не менее оно может реагировать с активными неметаллами (галогены, кислород, сера, углерод), кислотами, а при особых условиях — с водой. При этом, если реакция происходит с сильным окислителем, то образуется соединение трёхвалентного железа. Впрочем, если в результате реакции образуется соединение двухвалентного железа, то на воздухе это соединение окисляется до трёхвалентного состояния.

Например, с сильным окислителем хлором образуется хлорид Fe(III) (*хлорное железо*):

$$Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_3$$

А при взаимодействии с соляной кислотой, у которой атом хлора проявляет восстановительные свойства, образуется хлорид железа (II) (хлористое железо):

$$Fe + HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

Задание 3.12. Составить уравнение реакции взаимодействия железа с серой, водой, соляной кислотой, разбавленной азотной кислотой.

Задание ЕГЭ. (Фрагмент.) Железный порошок растворили в конц. соляной кислоте и через полученный раствор пропустили хлор, в результате чего раствор приобрёл желтовато-коричневую окраску. Составьте (по аналогии) уравнения этих реакций. Обратите внимание на изменение окраски растворов.

При взаимодействии со щелочами из растворов солей железа можно получить его гидроксиды. Они так сильно отличаются друг от друга по цвету, что эту реакцию можно считать качественной на соединения железа с разной степенью окисления. Так, из солей Fe(II) выделяется белый (в инертной атмосфере) осадок, который на воздухе мгновенно зеленеет:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$$

На воздухе этот осадок «ржавеет», становится бурооранжевым. Состав полученного осадка очень близок к составу ржавчины:

$$Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$$

Ржавчина образуется на любом незащищённом металлическом изделии именно в присутствии кислорода или воды. Если на изделие попадает влага, то создаются условия для гальванического элемента. При этом железо подвергается коррозии (см. гл. 8.5 и 8.6 Самоучителя 2—1).

Продолжим описывать свойства железа и его соединений. Оксид и гидроксид железа (II) проявляют основные свойства, т. е. реагируют с кислотами, но не реагируют со щелочами. В отличие от них, оксид и гидроксид железа (III) проявляют слабые амфотерные свойства. Это означает, что при обычных условиях эти вещества реагируют с кислотами и не реагируют со щелочами, но при сплавлении они со щелочами реагируют:

$$Fe_2O_3 + NaOH \rightarrow NaFeO_2 + H_2O$$

(HFeO₂)

Кроме того, они растворяются *в горячих концентри- рованных* растворах щелочей:

$$Fe(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Fe(OH)_6]$$

При растворении в щелочах образуются комплексные соединения, причём координационное число атома железа обычно равно 6. Именно это число проявляется и в других комплексных соединениях железа, например в красной *кровяной соли* $\mathbf{K}_{3}[Fe(CN)_{6}]$ или

жёлтой *кровяной соли* $\mathbf{K}_4[\mathbf{Fe}(\mathbf{CN})_6]$. Эти вещества — кровяные соли — являются качественными реактивами на соединения железа:

$$\begin{aligned} & \operatorname{FeCl}_2 + \operatorname{K}_3[\operatorname{Fe(CN)}_6] \to \operatorname{Fe}_3[\operatorname{Fe(CN)}_6]_2 + \operatorname{KCl} \\ & \operatorname{FeCl}_3 + \operatorname{K}_4[\operatorname{Fe(CN)}_6] \to \operatorname{Fe}_4[\operatorname{Fe(CN)}_6]_3 + \operatorname{KCl} \end{aligned}$$

Задание 3.13. Составьте эти уравнения в молекулярно-ионном виде.

Хотя в результате этих реакций образуются разные по составу вещества (турнбулева синь в первом случае и берлинская лазурь — во втором), эффект обеих реакций идентичен: образуется синий осадок. Однако наоборот эти реакции не идут: ионы двухвалентного железа не реагируют с жёлтой кровяной солью, и наоборот.

Задание 3.14. Определить степень окисления центрального атома в обоих комплексных ионах.

Если вы правильно выполнили задание, то получите, что ион $\mathbf{Fe^{2+}}$ реагирует с соединением железа (III), а ион $\mathbf{Fe^{3+}}$ реагирует с соединением железа (II).

Наиболее чувствительной качественной реакцией на ${\bf Fe^{3+}}$ является реакция с роданидом калия:

$$FeCl_3 + KSCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + KCl$$
 кроваво-красный

Красное окрашивание раствора появляется даже при наличии всего 10^{-6} доли соединения железа в растворе.

Таким образом, на примере свойств соединений железа ещё раз убеждаемся в справедливости закономерностей, указанных в предыдущей гл. 3.4. Действительно, для соединений двухвалентного железа характерны восстановительные свойства: они окисляются просто на воздухе. Для соединений трёхвалентного железа характерны окислительные свойства, они могут находиться в растворе длительное время. Единственное, что им «угрожает», — гидролиз, поскольку эти соединения соответствуют очень слабому основанию.

Задание 3.15. Составьте уравнение реакции гидролиза хлорида железа (III).

Если в состав соли железа (III) входит остаток слабой кислоты, то гидролиз происходит сразу и до конца: образуется слабое основание и слабая кислота. Такие соли в растворе получить невозможно.

Задание ЕГЭ 31-4

Железо сожгли в броме. Полученную соль добавили к раствору поташа, при этом выпал бурый осадок, который отфильтровали и прокалили. Твёрдый остаток растворили в иодоводородной кислоте. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

1. Сначала происходит реакция (бром — окислитель):

$$Fe + Br_2 \rightarrow FeBr_3$$

2. Затем происходит реакция обмена:

$$FeBr_3 + K_2CO_3 \rightarrow Fe_2(CO_3)_3 + KBr;$$

в этой реакции образуется соль *слабого* основания и *слабой* кислоты, которая сразу и полностью подвергается гидролизу:

$$Fe_{2}(CO_{3})_{3} + H_{2}O \rightarrow Fe(OH)_{3} + H_{2}CO_{3}$$

Расставьте коэффициенты в обеих схемах и сложите их. Если Вы всё сделали правильно, получится уравнение:

$$2\text{FeBr}_{3} + 3\text{K}_{2}\text{CO}_{3} + 3\text{H}_{2}\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_{3} + 6\text{KBr} + 3\text{CO}_{2}$$

- 3. Бурый осадок $Fe(OH)_3$ при прокаливании образует оксид Fe_2O_3 .
- 4. Поскольку **Fe(III)** окислитель, а HI восстановитель (низшая степень окисления иода), то происходит OBP:

$$Fe + e^{-} \rightarrow Fe$$

$$-1 \qquad 0$$

$$I - e^{-} \rightarrow I$$

В результате получаем:

$$Fe_2O_3 + HI \rightarrow FeI_2 + I_2 + H_2O$$

Коэффициенты расставьте сами.

Под действием сильных окислителей соединения трёхвалентного железа переходят в шестивалентное состояние:

$$Fe_2O_3$$
 + KNO_3 + $KOH \rightarrow K_2FeO_4$ + KNO_2 + H_2O Восстано- Окислитель

Образующиеся соли железной кислоты — ферраты — являются очень сильными окислителями (высшая степень окисления железа!), сильнее перманганата калия. Как правило, окрашены в фиолетовый цвет. Соответствующая ферратам железная кислота $\mathbf{H}_{2}\mathbf{FeO}_{4}$ и её ангидрид \mathbf{FeO}_{3} в свободном виде не получены.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-5.

На раствор **хлорного железа** подействовали раствором едкого натра, выпавший осадок отделили и нагрели. Твёрдый продукт реакции смешали с кальцинированной содой и прокалили. К оставшемуся веществу добавили нитрат и гидроксид натрия и длительное время нагревали при высокой температуре. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

- **1–2.** Сначала происходят хорошо известные вам реакции образования слабого основания $\mathbf{Fe}(\mathbf{OH})_3$ и его термического разложения до оксида $\mathbf{Fe}_2\mathbf{O}_3$.
- **3.** При прокаливании происходит термическое разложение кальцинированной соды до оксидов, после чего проявляются амфотерные свойства $\mathbf{Fe_2O_3}$, который в этих условиях может реагировать с $\mathbf{Na_2O}$:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow NaFeO_2 + CO_2$$

4. Полученный феррит является восстановителем по отношению к нитрату:

$$NaFeO_2 + NaNO_3 + NaOH \rightarrow Na_2FeO_4 + NaNO_2 + H_2O$$

В результате получается феррат.

Ферраты могут образовываться из соединений трёхвалентного железа и под действием других окислителей, например гипохлоритов (см. задание ЕГЭ № 27 в конце главы).

Таким образом, при возрастании степени окисления атома металла усиливаются и *кислотные*, и *окислительные* свойства соединений.

3.6. Получение железа (чугуна и стали)

Производство чугуна основано на восстановительных свойствах углерода. Чугун образуется в домнах, куда загружают смесь кокса и железной руды. В результате горения кокса образуется необходимое для реакции тепло и сильный восстановитель угарный газ:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

 $C + CO_2 \rightarrow CO$

Впрочем, и кокс является прекрасным восстановителем:

$$\mathbf{Fe_3O_4} + \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Fe} + \mathbf{CO}$$
 руда кокс

Угарный газ является основным восстановителем доменного процесса, поскольку ввиду газообразного состояния имеет высокую реакционную способность, способен проникать в любую точку домны. Кроме того, он не образует цементита. Эти реакции восстановления происходят при температуре 450...700 °C:

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2$$

 $Fe_3O_4 + CO \rightarrow FeO + CO_2$
 $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$

Полученный углекислый газ, реагируя с избытком кокса, вновь превращается в угарный газ:

$$C + CO_2 \rightarrow CO$$

и процесс продолжается. Он происходит в верхней части домны. Выделяющееся в твёрдом виде железо опускается в нижнюю часть домны, контактирует с коксом, начинает плавиться, так как температура в этой части печи превышает 1300 °C. Кокс, образуя сплав с железом (чугун), понижает температуру плавления железа на 400°; одновременно с этим часть железа образует цементит:

$$C + Fe \rightarrow Fe_{3}C$$
 цементит

Для предохранения расплавленного железа от окисления в исходную смесь добавляют флюсы. Это известняк, который является поставщиком углекислого газа и, всплывая на поверхность, образует защитную от окисления кислородом воздуха плёнку.

Полученный чугун содержит до 4,5% углерода, причём в *сером* чугуне углерод находится в виде графита. *Серый* чугун используется для изготовления массивных деталей различных машин. *Белый* чугун, содержащий цементит, используется для получения *стали*.

Цель переработки чугуна в сталь — удаление примесей углерода, фосфора, серы. Готовая сталь должна содержать 0,3...2,0% углерода. Кроме того, в сталь вводят различные добавки, которые изменяют её свойства. Так, нержавеющая сталь содержит около 12% хрома.

Сталь получают при продувании воздуха сквозь расплавленный чугун (бессемеровский способ). При этом

Глава 3. d-Элементы **113**

выгорают нежелательные примеси (P, Si, Mn, C), превращаясь в оксиды (шлак). Другой способ уменьшения содержания фосфора в чугуне заключается в том, что в расплав добавляют известь (томасовский способ). Известь превращает оксид фосфора в фосфат, который используется в качестве фосфорного удобрения. Мартеновский способ предусматривает добавление к чугуну стального лома и железной руды. При продувании горячего воздуха происходят процессы, аналогичные описанным выше: примеси выгорают. Сталь является основным сплавом машиностроения.

ВЫВОДЫ по главе 3

Все d-элементы (элементы побочных подгрупп) являются металлами средней активности. Некоторые из них часто используются в быту, промышленности в виде простых веществ или сплавов. Поскольку большинство этих металлов имеют переменную валентность, для их соединений характерна закономерность:

при возрастании степени окисления атома металла усиливаются и *кислотные*, и *окислительные* свойства его соединений.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 3

- 1. Какие элементы являются d-элементами?
- 2. Почему все d-элементы являются металлами?
- 3. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений металлов при увеличении степеней окисления? Показать на любом примере.
- **4.** Почему в природе практически не встречается самородное железо?
- 5. Как обнаружить в растворе соединения двухи трёхвалентного железа? Составить ионномолекулярные уравнения реакций, указать их эффект.
- 6. Осуществить превращение:

$$FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe \rightarrow FeSO_4$$

- 7. Для восстановления Fe_2O_3 до Fe потребовалось 6,72 л угарного газа. Полученный при этом газ пропустили в раствор, содержащий 20 г гашёной извести. Определить состав и массовые доли полученных солей.
- 8. Соли, полученные при взаимодействии 18 г смеси железа и меди с хлором, обработали избытком горячего раствора щёлочи. Полученный осадок прокалили, получив 12 г вещества. Определить процентный состав исходной смеси.
- **9.** Определить состав раствора, полученного при взаимолействии **150** мл **20%**-ной соляной кис-

- лоты ($\rho = 1,1$ г/мл) сначала с 10 г железной окалины Fe_3O_4 , а затем с избытком железа.
- 10. При электролизе раствора нитрата хрома (III) на катоде получили 26 г металла. Что и в каком количестве выделилось на электродах? Полученный хром сожгли в хлоре. К водному раствору полученной соли добавили раствор щёлочи до полного растворения образующегося осадка. Рассчитать объём затраченного 40%-ного раствора NaOH (пл. = 1,4 г/мл).

Задания ЕГЭ

11. Определить, **ионы** каких двух из указанных элементов

Cl Fe I Mn Br:

- а) имеют конфигурацию внешнего энергетического уровня $3d^54s^0$;
- б) какие из них могут проявлять степень окисления +6?
- 12. Определить, какие два из указанных элементов:

Cl F I Ti Zr

имеют конфигурацию внешнего энергетического уровня $(n-1)d^2 ns^2$?

- **13.** Наименьшую степень окисления железо проявляет в соединении:
 - 1) $K_3[Fe(CN)_6]$
 - 2) $K_4[Fe(CN)_6]$
 - 3) Fe₂O₃
 - 4) Fe(SCN),

14. При взаимодействии хрома с соляной кислотой образуется:

- 1) CrCl, и H,
- 2) CrCl, и H₂O
- 3) CrCl₃ и H₂O
- 4) CrCl, и H,
- **15.** Оксид железа (III) взаимодействует с каждым из двух веществ:
 - 1) KOH и Cu(OH),
 - 2) КОН и СО
 - 3) Al(OH), и H,O
 - 4) Na₂SO₄ и P₂O₅
- 16. Веществом А в схеме превращений

$$Cu \xrightarrow{H_2SO_4} X_1 \xrightarrow{KOH} X_2 \xrightarrow{NH_4OH} A$$

является:

- 1) CuO
- 2) $Cu(NH_3)_2$
- 3) $[Cu(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$
- 4) $[Cu(NH_3)_2](OH)_2$
- 17. Веществом А в схеме превращений

$$FeCl_2 \xrightarrow{\text{KOH}} X_1 \xrightarrow{\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}} X_2 \rightarrow A$$

является:

- 1) Fe(OH),
- 2) Fe(OH),
- 3) FeO
- 4) Fe_2O_3

18. В схеме превращений

веществом Х, является:

- 1) сульфат железа (III)
- 2) сульфат железа (II)
- 3) сульфид железа (II)
- 4) сульфид железа (III)
- 19. В схеме превращений

$$Fe \rightarrow FeCl_{3} \rightarrow FeCl_{2}$$

веществами X_1 и X_2 могут быть соответственно:

- 1) Cl, и HCl
- 2) Cl₂ и Fe
- 3) HCl и Zn
- 4) HCl и H,
- 20. Дана схема превращений

$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3$$

Из приведённого списка выберите вещества X и У:

- 1) HCl
- 2) Cl₂
- 3) NH,
- 4) KOH
- 5) H₂O
- **21.** Восстановление железа в доменном процессе происходит преимущественно
 - 1) коксом;
 - 2) угарным газом;

- 3) водородом;
- 4) флюсами.
- **22.** Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$\begin{aligned} &\text{Na}_2\text{CrO}_4 + ... + \text{NaOH} \rightarrow ... + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O} \\ &\text{FeSO}_4 + ... + ... \rightarrow ... + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ &\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + ... \rightarrow ... + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ &\text{CrCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + ... \rightarrow ... + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Определить окислитель и восстановитель.

23. Установите соответствие между реагирующими веществами и продуктами реакции:

Реагирующие вещества

Продукты реакции

A)
$$Fe_2O_3 + HCl \rightarrow$$

- 1) $FeCl_2 + FeCl_3 + H_2O$
- \bullet FeO + HCl →
- 2) $Na_3[Fe(OH)_6]$
- B) $Fe_3O_4 + HCl \rightarrow$
- 3) FeCl₃ + H₂O 4) FeCl₂ + H₂O
- Γ) Fe₂O₃+NaOH (t°) \rightarrow
- 5) NaFeO₂ + H_2O
- 6) Fe(OH), + NaCl
- **24.** Установить соответствие между реагирующими веществами и признаками протекающей между ними реакции:

Вещества

Признаки реакции

A)
$$K_3[Cr(OH)_6] + H_2O_2$$

1) изменение окраски осадка;

Б)
$$Fe(OH)_2 + H_2O_2$$

2) изменение окраски раствора;

B)
$$Fe(OH)_2 + H_2SO_4(pa36)$$

3) растворение осадка;

- Γ) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{HNO}_3$ (конц)
- 4) выделение бурого газа;
- 5) видимых признаков нет.
- 25. Хлористое железо обработали при нагревании концентрированной азотной кислотой и раствор осторожно выпарили. Твёрдый остаток растворили в воде, добавили к раствору поташ, выпавший осадок отделили и прокалили. Над полученным веществом пропустили при нагревании водород. Составьте уравнения описанных реакций.
- 26. Чёрный порошок, который образовался при сжигании металла красного цвета в избытке кислорода, растворили в разбавленной серной кислоте. В полученный раствор добавили щёлочь, а выпавший голубой осадок отделили и растворили в избытке раствора аммиака. Составьте уравнения описанных реакций.
- 27. Железо нагрели в токе хлора. Полученное вещество растворили в воде, добавили к раствору кальцинированную соду. Выпавший осадок отделили, добавили к нему щелочной раствор гипохлорита натрия, смесь нагревали до полного растворения осадка. Из полученного раствора под действием хлорида бария выпадает фиолетовый осадок. Составьте уравнения описанных реакций.

Глава 4. р-ЭЛЕМЕНТЫ. АЛЮМИНИЙ

4.1. Общий обзор р-элементов

К р-элементам относятся те химические элементы Периодической системы, в атомах которых максимальной энергией обладают электроны внешнего р-подуровня. Это означает, что s-подуровень внешнего уровня, который имеет меньшую энергию, уже завершён. Поэтому число внешних электронов у р-элементов колеблется от 3 до 8:

... ns² np¹ ... ns² np⁵ ... ns² np⁶

3 электрона 7 электронов 8 электронов благородные газы

Таким образом, среди р-элементов встречаются и металлы, и неметаллы, и благородные газы. Металлы и неметаллы среди р-элементов в периодической системе разделяет диагональ $\mathbf{B} - \mathbf{At}$ (бор — первый неметалл, астат — последний; далее — благородный газ).

Значит, в отличие от s-элементов и d-элементов, p-элементы характеризуются разнообразием свойств, и эти свойства зависят от строения атома конкретного химического элемента.

Рассмотрим свойства алюминия и его соединений.

4.2. Строение атома и свойства алюминия

Алюминий — самый распространённый *металл* на нашей Земле. Содержание алюминия в земной коре составляет **8,05**% (по массе). Достаточно сказать, что

многие горные породы (гранит, базальт и др.) являются алюмосиликатами состава х $\mathbf{Al_2O_3}$ · у $\mathbf{SiO_2}$. Под действием воды и воздуха они превращаются в глину, основным компонентом которой является оксид алюминия. Важнейшей рудой алюминия является боксит $\mathbf{Al_2O_3}$, который называют глинозёмом, подчёркивая тесную генетическую связь этого вещества и глины.

Вопрос. Какие вещества назывались «земли»? (См. гл. 2.4.)

Алюминий занимает третье место (после кислорода и кремния) по распространённости на нашей планете среди химических элементов. Он входит в состав не только гранита, глины, но и драгоценных камней (основу сапфира, аметиста, рубина составляет оксид алюминия). Практическое применение находит как сам алюминий, так и его сплавы.

Сплавы алюминия с другими металлами имеют высокую прочность, сравнимую со сталью (например, ∂y -ралюмин Al — Cu — Mg), в то же время они существенно легче. Кроме того, широко применяются прочные и лёгкие сплавы состава Al — Mg (магналий), Al — Si (силумин), Al — Mg — Mn (применяется в судостроении).

Сам алюминий — мягкий, лёгкий металл. Очень пластичный: вытягивается в тончайшую проволоку, прокатывается в фольгу толщиной всего 0,005 мм. В такую фольгу заворачивают шоколадки.

Алюминий — химический элемент *тетьей* группы, *тетьего* периода, следовательно, строение его атома можно изобразить схемой:

$$_{13}$$
Al $\stackrel{?}{2}$ $\stackrel{?}{8}$ $\stackrel{?}{3}$, или $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^1$

Имея на внешнем уровне атома три валентных электрона, алюминий проявляет *постоянную* валентность **III**.

Алюминий — очень *активный металл*, он мгновенно окисляется на воздухе:

$$Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3$$

причём прочная оксидная плёнка покрывает его поверхность тончайшим слоем. Оксидная плёнка предохраняет алюминий от коррозии, например, алюминиевые предметы не взаимодействуют с водой. Но если разрушить оксидную плёнку, алюминий активно реагирует с водой:

$$Al + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + H_2\uparrow$$

и алюминиевая фольга на воздухе быстро покрывается белым и пушистым гидроксидом алюминия.

Оксидная плёнка на алюминии может быть разрушена механическим путём, под действием хлоридионов \mathbf{Cl}^- или солей ртути $\mathbf{Hg^{2+}}$. В последнем случае под действием сулемы $\mathbf{HgCl_2}$ сначала разрушается оксидная плёнка под действием хлорид-ионов, затем «освобождённый» алюминий вытесняет ртуть. Ртуть образует с алюминием жидкий сплав — амальгаму. Она препятствует образованию оксидной плёнки. Если такой «незащищённый» амальгамированный алюминиевый предмет оставить на воздухе, он очень быстро обрастёт «бородой», состоящей из гидроксида алюминия.

Задание 4.1. Составить уравнения перечисленных реакций.

Задание ЕГЭ. Для осуществления превращений по предложенной схеме

$$Al_{AMAJIDIAMA} \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(NO_3)_3$$

необходимо последовательно использовать:

- воду и азот;
- 2) гидроксид калия и азотную кислоту;
- 3) воду и азотную кислоту;
- 4) гидроксид калия и нитрат калия.

Алюминий активно реагирует с неметаллами: галогенами (непосредственно), серой, углеродом, азотом (при нагревании).

Задание 4.2. Составьте уравнения этих реакций. В случае затруднения см. гл. 1.2.

Полученные соединения (сульфид, нитрид, карбид) разлагаются водой или растворами кислот, при этом степени окисления не изменяются:

$$+3 -3 +3 -3 AlN + H2O \rightarrow Al(OH)₃ + NH₃$$

Задание 4.3. Составьте уравнения реакций взаимодействия сульфида и карбида алюминия с водой.

Алюминий может вытеснять некоторые металлы (Cr, Mn, V, Ti, Zr) из их оксидов:

$$Al + Fe_3O_4 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$$

 $\Delta H = -1115,7$ кДж/моль Fe_3O_4

Задание 4.4. Составьте уравнение этой реакции и определите, какое количество теплоты выделится при сгорании 1 кг термита (смеси **Al** c Fe_3O_4).

Этот процесс называется «алюминотермия» и применяется для получения некоторых металлов из их оксидов. В результате этого процесса выделяется значительное количество теплоты, так что металл получается в расплавленном состоянии. Поэтому алюминотермия используется для сварки некоторых металлов, а исходная смесь называется термитом.

Особенность алюминия заключается в том, что он может реагировать и с кислотами, и со щелочами, т. е. проявляет амфотерные свойства:

$$A1 + HC1 \rightarrow ?$$

$$H_2O + Al + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + H_2\uparrow$$

В последней реакции получилась соль метаалюминиевой кислоты, которая в свободном состоянии не выделена.

Задание 4.5. Расставьте коэффициенты в последнем уравнении реакции, пользуясь методом электронного баланса.

Такие же амфотерные свойства проявляют и оксид алюминия, и гидроксид алюминия. Другими словами, оксид алюминия реагирует и с кислотами, и со щелочами. Поскольку в химических реакциях особенно легко реагируют вещества с противоположеными свойствами, при взаимодействии с кислотами

оксид алюминия ведёт себя как обычный основный оксид:

$$\mathrm{Al_2O_3}$$
 + $\mathrm{H_2SO_4}$ \rightarrow ? + ?
как осно́вный \leftarrow кислота
оксид

Для того чтобы составить уравнение реакции со щёлочью, нужно определить, какая кислота соответствует амфотерному оксиду. Для этого нужно составить схему взаимодействия этого оксида с водой (см. Самоучитель-1, гл. 2.1).

$$\mathsf{Al_2O_3} \xrightarrow{(+1\mathsf{H_2O})} (\mathsf{H_2Al_2O_4}) \Rightarrow \mathsf{HAlO_2}$$

Соль именно этой кислоты была получена при взаимодействии алюминия и его оксида со щёлочью:

$$Al_2O_3$$
 + NaOH \Rightarrow NaAlO $_2$ + H_2O как *кислотный* \leftarrow *основание* оксид

Вопрос. Можно ли в алюминиевой посуде длительное время хранить кислые щи? Щелочные растворы?

Такие же амфотерные свойства проявляет и гидроксид алюминия, т. е. он растворяется и в кислотах, и в шелочах:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na_3AlO_3 + H_2O$$
 или как кислота H_3AlO_3

Обратите внимание: поскольку здесь гидроксид алюминия реагирует со щёлочью (основанием), он

проявляет свойства кислоты и мы формально записываем его состав в «кислотной» форме, т. е. атомы водорода впереди.

Задание 4.6. Составьте уравнения реакций гидроксида алюминия с серной кислотой и гидроксидом кальция. Запишите оба уравнения в ионно-молекулярном виле.

Очень важно понимать, что осадок гидроксида алюминия растворяется в избытке щёлочи. Поэтому при получении осадка гидроксида алюминия нужно к щёлочи прибавлять избыток растворимой соли алюминия. Если действовать наоборот, то лишняя щёлочь тут же растворит гидроксид алюминия и осадок не получится.

Растворение полученного осадка гидроксида алюминия в избытке щёлочи является *качественным* признаком присутствия солей алюминия в данном растворе.

Необходимо отметить, что все вышеприведенные реакции взаимодействия алюминия и его соединений со щелочами происходят при сплавлении (без воды). В растворах щелочей происходит растворение этих веществ, что приводит к образованию комплексных соединений. При этом атом алюминия входит в состав прочного комплексного иона, который практически не диссоциирует. (Подробнее о строении комплексных соединений см. гл. 3.3.)

В комплексных соединениях алюминий обычно проявляет координационные числа 4 или 6 и образует аквакомплексы типа: $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$,

 $Na_2[Al(OH)_5(H_2O)]$. Кроме того, возможно образование комплексных соединений без молекул воды:

$$Al_2O_3 + NaOH \Rightarrow NaAlO_2 + H_2O$$

$$\downarrow + \underline{2}H_2O$$

$$Na[Al(OH)_4]$$

Для того чтобы составить схему такой реакции, нужно «прибавить» столько молекул воды к полученной соли, сколько атомов кислорода она содержит. Например, к соли \mathbf{NaAlO}_2 добавляем $\mathbf{2}$ молекулы $\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ и получаем 4 ОН-группы (подсчитайте число атомов водорода и кислорода). Получаем $\mathbf{Na[Al(OH)}_4]$. Рассуждая аналогично, выведем формулу комплексного соединения, где к. ч. $\mathbf{(Al)} = \mathbf{6}$:

$$\begin{aligned} \text{Al(OH)}_3 + \text{NaOH} & \rightarrow \text{Na}_3 \text{AlO}_{\underline{3}} + \text{H}_2 \text{O} \\ & \downarrow + \underline{3} \text{H}_2 \text{O} \\ & \text{Na}_3 [\text{Al(OH)}_6], \end{aligned}$$

Поэтому растворение алюминия в *растворе* щёлочи можно выразить уравнением:

$$H_2O + Al + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Задание 4.7. Расставьте коэффициенты в последней схеме реакции, пользуясь методом электронного баланса.

Полученная комплексная соль является солью очень слабой «кислоты» (амфотерного гидроксида) алюминия. Поэтому при добавлении в полученный раствор любой кислоты, даже угольной (например,

при пропускании в раствор CO_2) — выпадает белый осадок этой «кислоты» алюминия:

$$[Al(OH)_4]^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + H_2O$$

Аналогичными свойствами обладает цинк, его оксид и гидроксид.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-6.

Цинк растворили в растворе щёлочи. Через полученный раствор пропустили избыток сернистого газа. Выпавший осадок прокалили и полученный продукт растворили в азотной кислоте. Составить уравнения 4 реакций.

Решение.

1. Уравнение реакции растворения цинка в щёлочи аналогично реакции алюминия со щёлочью:

$$H_2O + Zn + NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

2. Полученная соль очень слабой «кислоты» **Zn(OH)**₂ разрушается под действием более сильной сернистой кислоты (см. Самоучитель-1, гл. 2.2 или Самоучитель 2–1, гл. 6):

$$Na_2[Zn(OH)_4] + H_2O + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + Zn(OH)_2 \downarrow$$

3. Последние два уравнения разложения **Zn(OH)**₂ и растворения полученного оксида в кислоте составьте сами.

Следует также помнить, что соли алюминия, образованные слабыми кислотами (сульфид, карбонат) подвергаются полному гидролизу в момент получения в растворе или при растворении в воде. Это свойство

реализуется при очистке питьевой воды, когда карбонаты алюминия образуются в результате реакции:

$$Al^{3+} + CO_3^{2-} \rightarrow Al_2(CO_3)_3$$

а затем полностью подвергаются гидролизу, образуя осадок гидроксида $Al(OH)_3$, который является превосходным адсорбентом и поглощает мельчайшие примеси.

Хотя алюминий буквально «валяется под ногами», в чистом виде металл был получен только в начале 19-го века⁹, а в 1855 г. на Всемирной выставке в Париже демонстрировались как достижение маленькие слитки алюминия общей массой около килограмма. Ввиду высокой стоимости и низких механических свойств алюминий использовался для изготовления украшений. Дело в том, что алюминий, как очень активный металл, встречается на Земле только в виде соединений, а для его получения требуется много электроэнергии: для получения 1 т алюминия расходуется 15—20 тыс. кВт-час электроэнергии.

Алюминий получают электролизом расплава оксида алюминия (боксита). Поскольку температура плавления боксита превышает 1000 °C, то в расплав вво-

⁹ Документально зафиксированное открытие алюминия произошло в 1825. Впервые этот металл получил датский физик Ганс Христиан Эрстед, когда выделил его при действии амальгамы калия на безводный хлорид алюминия (полученный при пропускании хлора через раскалённую смесь оксида алюминия с углём). Отогнав ртуть, Эрстед получил алюминий, правда, загрязнённый примесями. В 1827 немецкий химик Фридрих Вёлер получил алюминий в виде порошка восстановлением гексафторалюмината калием: Na₃AlF₀ + 3K → Al + 3NaF + 3KF. Позднее ему удалось получить алюминий в виде блестящих металлических шариков.

дят криолит K_3AlF_6 . При этом температура плавления смеси снижается, и расход электроэнергии снижается.

В этих условиях происходит термическая диссоциация оксида алюминия:

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3O^{2-}$$

В ходе электролиза на катоде восстанавливаются катионы алюминия, а на аноде окисляются анионы кислорода. НО! Алюминий мгновенно реагирует с атмосферным кислородом даже при нормальных условиях. Поэтому на планете нет самородного алюминия, но есть его оксид, а любой алюминиевый предмет покрывается оксидной плёнкой. Следовательно, при условиях электролиза алюминий мгновенно загорится в кислороде. Поэтому анодное и катодное пространство разделяют, а анод делают из угля. В этом случае кислород реагирует с материалом анода, образуя СО₂:

$$Al_2O_3 + C \xrightarrow{9$$
лектрический ток \longrightarrow $Al + CO_2$

Это суммарное уравнение процесса электролиза расплава оксида алюминия с угольным анодом.

ВЫВОДЫ по главе 4

Алюминий — амфотерный металл, причём некоторые его соединения (оксид, гидроксид) также амфотерны. Поскольку посуда из алюминия встречается на каждой кухне, эти свойства алюминия должен знать каждый и помнить: в алюминиевой посуде кислые и солёные продукты, щелочные растворы хранить нельзя!

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 4

- **1.** Как различить серебристо-белые металлы: натрий, магний и алюминий?
- **2.** Приведите три примера взаимодействия алюминия с простыми веществами и три примера взаимодействия его со сложными веществами.
- 3. Оксид алюминия и оксид кальция белые порошки. Предложите два способа, при помощи которых их можно различить. Составьте уравнения необходимых реакций.
- 4. Осуществить превращения:

$$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow$$

 $\rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow$
 $\rightarrow Na_3AlO_3 \rightarrow Al(OH)_3$

- **5.** Как различить бесцветные растворы хлорида алюминия, магния и натрия?
- **6.** Почему при выполнении качественной реакции на ионы алюминия имеет значение последовательность прибавления реактивов?
- 7. Почему изделия из самого распространённого в природе металла были неизвестны людям до конца 19-го века?
- **8.** Из какого раствора алюминиевые опилки могут вытеснить водород:

гидросульфата натрия; поташа; калийной селитры; аммиачной селитры?

Ответ подтвердить уравнениями реакций.

Подсказка: сначала определите реакцию среды раствора соли, а потом сделайте вывод.

- 7,78 г смеси алюминия и оксида двухвалентного металла обработали избытком раствора щёлочи. При сжигании выделившегося газа получили 5,4 г воды. Для растворения твёрдого вещества, оставшегося после обработки смеси щёлочью, потребовалось 5,0 мл 36,5%-ной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/мл). Определить формулу оксида.
- 10. При электролизе боксита с угольным анодом образуется газ, при пропускании которого через известковую воду образуется 48,6 г кислой соли. Рассчитать массу железной окалины Fe₃O₄, которую можно восстановить полученным алюминием.
- 11. Ученик добавил к 2 мл 40%-ного раствора КОН (пл. = 1,4 г/мл) равный объём 30%-ного раствора сульфата алюминия (пл. = 1,3 г/мл). Увидит ли ученик осадок? Как следует проводить опыт, чтобы не «потерять» осадок? Чему равны массовые доли веществ в полученном растворе?
- 12. На растворение 22,3 г смеси оксидов магния, цинка и алюминия потребовалось 180 мл 18,2% соляной кислоты (пл. = 1,11 г/мл). После обработки такого же количества смеси оксидов избытком щёлочи осталось 4 г нерастворившегося остатка. Определить состав смеси (в масс.%).
- **13. К 200** мл **26**% раствора КОН (пл. = **1,24** г/мл) прилили **300** г **20**% раствора КОН. Какова массовая доля щёлочи в полученном растворе? Какой объ-

ём займёт водород, полученный при взаимодействии 35 г этого раствора с 5 г алюминия?

Задания ЕГЭ

- **14.** При взаимодействии каких веществ водород не выделяется:
 - 1) Zn и H,SO₄
 - 2) Al и NaOH
 - 3) Cu и HNO,
 - 4) Zn и NaOH?
- **15.** При действии избытка раствора гидроксида натрия на раствор сульфат алюминия образуется:
 - 1) Al₂O₃
 - 2) Al(OH)₃
 - 3) NaAlO,
 - 4) $Na[Al(OH)_4]$
- **16.** Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$Zn + KNO_3 + ... \rightarrow NH_3 + K_2ZnO_2 + ...$$

 Установить соответствие между металлом и способом его электролитического получения в промышленности:

Металл	Способ электролиза	
А) алюминий,	1) водного раствора солей,	
Б) натрий,	2) водного раствора гидроксида,	
В) серебро,	3) расплава поваренной соли,	
Г) медь.	4) расплавленного оксида,	
	5) раствора оксида	
	в расплавленном криолите.	

18. Установить соответствие между веществом и реагентами, с каждым из которых он может реагировать:

Название вещества	Реагенты
А) алюминий,	1) Fe ₂ O ₃ , HNO ₃ (p-p), NaOH(p-p)
Б) оксид железа (III),	2) Al, H ₂ SO ₄ , NaOH
В) оксид хрома (III),	3) H ₂ O, Cl ₂ , Fe ₂ O ₃
Г) железо.	4) Fe, HNO ₃ , H ₂
	5) C ₂ H ₅ OH, H ₂ O, Cl ₂
	6) CO, Al, HNO ₃

19. Установить соответствие между реагирующими веществами и продуктами реакции:

Реагирующие вещества Продукты реакции A)
$$Zn(OH)_2 + KOH(p-p) \rightarrow$$
 1) $Zn(NO_3)_2 + H_2$ 5) $Zn(OH)_2 + KOH \xrightarrow{Cплавление}$ 2) $Zn(NO_3)_2 + H_2O$ 8) $Zn(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$ 3) $K_2ZnO_2 + H_2O$ 7) $Zn(OH)_2, t^\circ \rightarrow$ 4) $K_2[Zn(OH)_4]$ 5) $ZnO + H_2O$ 6) $ZnO + H_2O$

20. Установить соответствие между реагирующими веществами и продуктами реакции:

Реагирующие вещества Продукты реакции
А)
$$Al + KOH(p-p) \rightarrow 1$$
) гидроксид алюминия и сера,
Б) $Al + H_2SO_4(pa36.) \rightarrow 2$) гидроксид алюминия и сероводород,

В)
$$Al_2S_3 + H_2O \Rightarrow$$
 3) тетрагидроксо-алюминат калия и водород,
 Γ) $Al + H_2O \Rightarrow$ 4) сульфат алюминия и водород,
 S 5) алюминат калия и оксид алюминия,
 S 6) гидроксид алюминия и водород.

21. Установить соответствие между реагирующими веществами и продуктами реакции:

Реагирующие вещества

Продукты реакции

- 22. К раствору сульфата алюминия добавили избыток раствора гидроксида натрия. В полученный раствор небольшими порциями добавляли соляную кислоту, при этом наблюдали появление объёмного осадка белого цвета, который растворился в избытке кислоты. При добавлении к полученному раствору раствора карбоната натрия выпадает осадок и выделяется газ. Составьте уравнения описанных реакций.
- 23. Оксид алюминия растворили в азотной кислоте. Раствор осторожно выпарили, соль высушили и прокалили. Твёрдый остаток раство-

рили в расплавленном криолите и подвергли электролизу. Металл, выделившийся на катоде, нагрели с концентрированным раствором, содержащим нитрат натрия и гидроксид натрия, при этом выделился газ с резким запахом. Составьте уравнения описанных реакций (в случае затруднений см. гл. 6.6 и упр. 16).

24. Смесь магниевых и алюминиевых опилок обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 22,4 л (н. у.) водорода. Если такую же массу смеси обработать избытком раствора гидроксида калия, то выделится 13,44 л (н. у.) водорода. Рассчитать массовую долю магния в исходной смеси.

Раздел 2. НЕМЕТАЛЛЫ

Глава 5. р-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ. УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

5.1. Обзор р-элементов IV группы

р-Элементы образуют главную подгруппу IV группы. Это углерод, кремний, германий, олово и свинец.

Задание 5.1. Составьте краткую электронную формулу распределения валентных электронов этих элементов.

Распределение валентных электронов этих элементов можно отразить общей формулой

... ns^2 np^2

Поэтому все р-элементы этой группы имеют высшую степень окисления +4. А значение низшей степени окисления зависит от того, какие свойства проявляет данный элемент — металлические или неметаллические.

Вопрос. Как изменяются металлические свойства элементов в главной подгруппе?

С увеличением **n** увеличивается радиус атома и, как следствие, уменьшается энергия ионизации. В результате углерод и кремний — неметаллы, а у германия, олова и свинца преобладают металлические свойства.

В этой главе будут рассмотрены свойства углерода и кремния. Это — неметаллы, поэтому в химических реакциях могут *и принимать и отдавать* электроны. Окислительная способность атома, т. е. способность принимать электроны — это основное свойство атома неметалла, которое характеризует его неметаллические свойства.

С этой точки зрения неметаллические свойства углерода и кремния выражены довольно слабо, особенно у кремния. Тем не менее для обоих атомов характерна *низшая* степень окисления —4. Оба химических элемента образуют кислотные оксиды, которым соответствуют слабые кислоты.

5.2. Строение атома и степени окисления углерода

Углерод — один из немногих химических элементов, для которого неизвестно имя первооткрывателя. Углерод был известен людям всегда, ибо этот химический элемент составляет основу угля — топлива, известного человеку с древнейших времён. Отсюда, собственно, и название элемента.

Углерод занимает 17-е место по распространённости в земной коре. И тем не менее — это самый важный элемент биосферы Земли: атомы углерода входят в состав любого органического соединения, а эти соединения входят в состав всех живых существ, включая человека.

Углерод — химический элемент *четвертой группы второго периода*, поэтому строение его атома можно показать схемой:

$$_{6}$$
С $\overset{?}{2}$ $\overset{?}{4}$, или $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{2}$

Это р-элемент и, поскольку его символ в периодической системе химических элементов Менделеева находится выше линии «бор — астат», у этого элемента преобладают неметаллические свойства. Действительно, имея четыре валентных электрона недалеко от ядра, атом углерода проявляет неметаллические свойства, т. е. способен принимать электроны.

Вопрос. Сколько электронов может принять атом углерода до завершения внешнего уровня?

Принимая четыре электрона, атом углерода приобретает степень окисления -4:

$$C \dots 2s^2 \ 2p^2 \xrightarrow{+4e^-} \stackrel{-4}{C} \dots 2s^2 \ 2p^6$$

Вопрос. Может ли атом углерода со степенью окисления -4 ещё *принимать* электроны?

Атом углерода в низшей степени окисления —4 уже не может принимать электроны, но может их отдавать. Значит, атом углерода в степени окисления —4 может быть только восстановителем.

Как известно, атомы неметаллов могут и отдавать электроны.

Вопрос. Какое максимальное число электронов может отдать атом углерода?

Отдавая четыре валентных электрона, атом углерода приобретает высшую степень окисления **+4**:

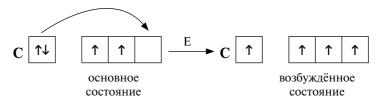
$$C ... 2s^2 2p^2 \xrightarrow{-4e^-} C ... 2s^0 2p^0$$

Вопрос. Может ли атом углерода со степенью окисления **+4** ещё *отдавать* электроны?

Схема показывает, что атом углерода в высшей степени окисления **+4** не может больше отдавать электроны, но может их присоединять, т. е. он может быть *только окислителем*.

Таким образом, атом углерода может проявлять степени окисления от -4 до +4.

Определим *валентные состояния* атома углерода, для чего составим графическую модель его атома:



В основном состоянии этот атом имеет два неспаренных электрона, значит, может проявлять валентность II. В возбуждённом состоянии число неспаренных электронов, а значит и валентность, увеличивается до IV.

Таким образом, для атома углерода характерны следующие степени окисления (рис. 6).

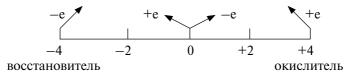


Рис. 6. Окислительно-восстановительные свойства углерода

Рассмотрим, как проявляются предсказанные свойства на практике.

Соединение, в котором атом углерода проявляет степень окисления -4, имеет состав $\mathbf{CH_4}$. Это органическое вещество — метан. Атом углерода в молекуле метана имеет *низшую* степень окисления и поэтому может проявлять *только восстановительные* свойства. Поэтому метан (и другие углеводороды) легко взаимодействуют с кислородом: горят, образуют взрывоопасные смеси.

$$\mathbf{CH_4}$$
 + $\mathbf{O_2} \Rightarrow \mathbf{CO_2} + \mathbf{H_2O}$ восстановитель окислитель

Соединение, в котором атом углерода проявляет степень окисления +4, имеет состав $\mathbf{CO_2}$. Атом углерода в молекуле углекислого газа имеет высшую степень окисления и поэтому может проявлять только окислительные свойства. Поэтому углекислый газ не горит, т. е. не взаимодействует с окислителем кислородом:

Именно в этом смысле углекислый газ не поддерживает горения. Но, являясь окислителем (высшая степень окисления атома углерода!), углекислый газ взаимодействует с сильными восстановителями.

$$CO_2 + Mg \rightarrow MgO + CO$$

Действительно, разогретый магний ярко вспыхивает и сгорает в атмосфере углекислого газа. А при пропускании струи углекислого газа над нагретым углем, загорается и уголь:

$$CO_2 + C \rightarrow CO$$

Вот вам и «не поддерживает горения»!

Разберём эти и другие свойства углерода и его соединений на конкретных примерах.

5.3. Аллотропия углерода

Простое вещество под названием «углерод» в природе не существует! Дело в том, что атомы углерода по-разному соединяются друг с другом, образуя разные простые вещества. Так, если атомы углерода образуют тетраэдрическую пространственную решетку



 $^{^{10}}$ Подробнее о гибридизации см. Самоучитель 2-3.

Если атомы углерода находятся в состоянии \mathbf{sp}^2 -гибридизации, то они лежат в одной *плоскости*:



и образуется графит. Графит имеет слоистое строение, причём каждый слой состоит из правильных шестиугольников, похожих на бензольные кольца.

Связи между атомами в этих слоях существенно прочнее π -связей, которые возникают между слоями. Углеродные «пластинки» скользят друг относительно друга, и поэтому графит оставляет следы (графитный стержень карандаша) на бумаге. Кстати, название «графит» происходит от греческого слова «*графо*», что значит «пишу».

Подобную кристаллическую структуру (графита) имеют сажа, уголь, кокс. Эти вещества «пачкаются», а уголь и графит способны проводить электрический ток, что для неметаллов не характерно.

Если атомы углерода, находясь в состоянии **sp-гибридизации**, составляют линейную структуру



то образуется карбин — он очень редко встречается в природе (минерал uaoum).

Это белое вещество состоит из длинных углеродных цепочек высокой прочности (самое прочное волокнистое вещество из всех теоретически возможных).

В 1990 г. была получена новая аллотропная модификация углерода, которая имеет сферическое строение и состав C_{60} . Её назвали фуллерен (рис. 7).

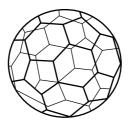


Рис. 7. Фуллерен C₆₀

История открытия фуллерена необычна. В 1973 г. отечественные учёные Д. А. БОЧВАР и Е. Н. ГАЛЬПЕ-РИН опубликовали результаты квантово-химических расчётов, из которых следовало, что должна существовать устойчивая форма углерода, содержащая в молекуле 60 углеродных атомов и не имеющая никаких заместителей. В той же статье была предложена форма такой гипотетической молекулы (структура Бочвара). Выводы этой работы казались в то время совершенно фантастическими. Никто не мог себе представить, что такая молекула может существовать, и тем более — как взяться за её получение. Эта теоретическая работа несколько опередила свое время и была вначале попросту забыта.

В 1980-х гг. астрофизические исследования позволили установить, что в спектрах некоторых звезд, так называемых «красных гигантов», обнаружены полосы, указывающие на существование чисто углеродных молекул различного размера.

В 1985 г. Г. Крото и Р. Смолли начали проводить исследования уже в «земных» условиях. Они изучали масс-спектры паров графита, полученных под ударом лазерного пучка, и обнаружили, что в спектрах есть два сигнала, интенсивность которых намного выше, чем всех остальных. Сигналы соответствовали массам 720 и 840, что указывало на существование крупных агрегатов из углеродных атомов — C_{60} и C_{70} . Масс-спектры позволяют установить лишь молекулярную массу частицы и не более того, однако этого оказалось достаточно, чтобы фантазия учёных заработала. В итоге была пред-

ложена структура многогранника, собранного из пятии шестиугольников. Это было точное повторение структуры, предложенной 12 лет назад Бочваром. Название «фуллерен» было дано в честь известного американского архитектора Бакминстера Фуллера, предложившего строить ажурные куполообразные конструкции сочетанием пяти- и шестиугольников. На первый взгляд кажется, что конструкция собрана из треугольников, однако чередование пяти- и шестилучевых центров как раз и соответствует строению фуллерена (рис. 8).

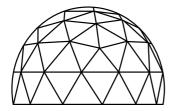




Рис. 8. Конструкции фуллерена

В каталогах химических реактивов вещество C60 имеет название бакминстерфуллерен, химики чаще называют его просто фуллереном. Есть и другое образное название — футболен. Сходство с покрышкой футбольного мяча очевидно. Известны также фуллерены C_{80} , C_{240} и C_{560} .

В 1996 г. за открытие фуллерена и большой вклад в развитие этой области Н. W. Kroto, R. E. Smalley, R. F. Curl получили Нобелевскую премию по химии. Нобелевский лауреат Г. Крото образно сравнил открытие фуллерена с открытием Х. Колумбом Америки.

Впоследствии фуллерен был обнаружен в природе. Например, такое строение имеют скелеты некоторых морских микроорганизмов.

В 2010 году А. К. Гейму и К. С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за от-

крытие ещё одной модификации углерода — *графен*а. Графен (англ. graphene) — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в состоянии sp²-гибридизации. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла.

Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ называется аллотропией. Алмаз, графит, карбин (рис. 9) графен и фуллерен — аллотропные видоизменения (модификации) углерода.

В природе углерод чаще всего встречается в виде угля. Некоторые виды угля получают искусственно. Например, кокс получают нагреванием каменного угля без доступа воздуха. Древесный уголь получают при сухой перегонке древесины, т. е. при её обугливании без доступа воздуха. Такой уголь применяют при изготовлении чёрного пороха, а также в качестве адсорбента (активированный уголь).

И то и другое применение связано с особенностью строения угля. Это пористое вещество, причём многочисленные поры резко увеличивают площадь поверхности его: 1 г такого угля имеет площадь поверхности до $1000 \, \text{м}^2$. А чем больше площадь поверхности, тем быстрее идёт химическая реакция.

Для очистки пор уголь обрабатывают водяным паром и получают активированный уголь, который и является отличным адсорбентом. На поверхности адсорбента происходит адсорбция — поглощение частиц из окружающей среды. Адсорбция происходит потому, что частицы поверхностного слоя жидкого или твёрдого вещества неуравновешенны и для пере-

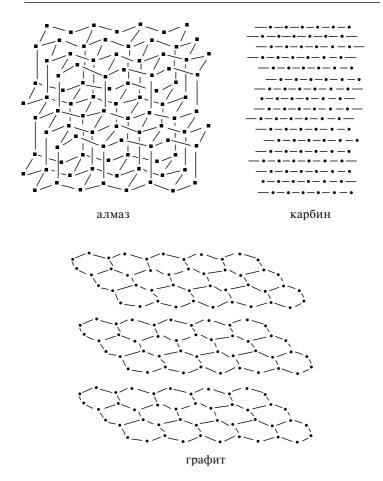


Рис. 9. Сравнение аллотропных модификаций углерода

хода в уравновешенное состояние, которое характерно для частиц внутренних слоёв вещества, должны «прикрыться», поглощая что-либо из окружающей среды. Адсорбция используется при очистке различных систем, например воды от нефтепродуктов, растительного масла от примесей. При помощи адсорбентов

удаляют неприятные запахи, связывают и выводят вредные вещества из организма при отравлении.

5.4. Свойства углерода

Хотя алмаз, графит, карбин и фуллерен имеют разные физические свойства, у них похожие химические свойства, так как они образованы одним химическим элементом (углеродом). Рассмотрим эти свойства на примере графита или угля. Это чёрные блестящие вещества, способные (из-за особенностей внутреннего строения) проводить электрический ток. Поэтому графитовые и угольные стержни используют в качестве электродов в батарейках, при проведении электролиза и т. д.

Вопрос. Может ли атом углерода быть окислителем? Восстановителем? Почему?

Как было показано выше, атом углерода, как и атом почти любого неметалла, может и отдавать, и присоединять электроны, т. е. быть и восстановителем, и окислителем. Поэтому это простое вещество может реагировать как с окислителями (неметаллами), так и с восстановителями (водородом и металлами). В реакции с водородом, в зависимости от условий, могут получаться разные углеводороды: при температуре 600...1000 °C образуется метан, а при температуре 1500...2000 °C — ацетилен.

Задание 5.2. Составить уравнения реакций взаимодействия графита с кислородом, водородом ($t^{\circ} = 800 \, ^{\circ}\text{C}$), алюминием, хлором. Определите, в какой из реакций

атом углерода является окислителем, а в какой — восстановителем?

Чаще всего на практике используют восстановительные свойства углерода. Так, при помощи углерода (кокса) получают чистое железо (чугун) из природной руды:

$$Fe_3O_4 + C \rightarrow Fe + CO$$
 (1)

Аналогичным образом восстанавливают оксиды цинка, меди, свинца и других малоактивных металлов. Дело в том, что с активными металлами углерод при нагревании образует *карбиды*.

Реакции образования карбидов представляют особый интерес. Хотя состав карбидов можно отразить единой формулой $\mathbf{Me}_{\mathbf{x}}\mathbf{C}_{\mathbf{y}}$, эти вещества при реакции с водой и растворами кислот образуют разные углеводороды. Так, карбид алюминия при взаимодействии с водой образует *метан*:

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

а карбид кальция образует ацетилен:

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

Карбид кальция образуется при взаимодействии оксида кальция с углём или коксом:

$$CaO + C \rightarrow CO + CaC_2$$

Карбиды образуются и при восстановлении других оксидов металлов углём. Так, в реакции (1) из полу-

ченного чистого железа при высокой температуре, которая необходима для восстановления руды, тут же образует карбид — цементит **Fe**₃**C**. И чугун, и сталь обязаны своей твёрдостью и износостойкостью именно цементиту. Но при этом образуются и другие карбиды, которые могут изменить в худшую сторону свойства полученного сплава. (См. также гл. 3.6.)

Таким образом, простые вещества, состоящие из атомов углерода, довольно инертны: они не реагируют с простыми веществами и их оксидами, с водой при нормальных условиях. Только некоторые кислотыокислители (азотная, серная) в концентрированном состоянии могут окислить аморфный углерод:

$$C + H_2SO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + SO_2\uparrow + H_2O$$

При температуре 800 °C углерод реагирует с водяными парами:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
 (2)

В этой реакции получается газовая смесь, используемая как газообразное *топливо* — водяной газ.

С растворами кислот и щелочей углерод не реагирует.

5.5. Углерод как компонент топлива

Как восстановитель углерод (уголь) легко реагирует с *окислителем* (кислородом), т. е. горит:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Эта реакция происходит при горении твёрдого топлива (угля). В природе встречается несколько видов

твёрдого топлива: антрацит, каменный уголь, бурый уголь, торф и др. Они являются продуктами разложения древних живых существ, в основном растений (360...286 млн лет назад на Земле был Каменноугольный период).

Кроме того, на нашей планете встречаются и другие горючие ископаемые: нефть, природный газ. Это углеводороды, состав и свойства которых будут исследованы в Самоучителе 2—3. Из нефти, в частности, получают такие жидкие топлива, как бензин, керосин, лигроин и др. Природный газ является, естественно, газообразным топливом. Это топливо сгорает практически полностью и в меньшей степени загрязняет окружающую среду:

$$C_x H_v + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Газообразное топливо получают искусственным путём, например при помощи реакции (2). Эта реакция происходит при *газификации твёрдого топлива* (каменные и бурые угли низкого качества).

5.6. Оксиды углерода. Угольная кислота и её соли

Углерод образует два оксида:

угарный газ СО углекислый газ СО,

Угарный газ CO — *несолеобразующий* оксид¹¹, т. е. он не образует *неорганических* солей ни с кислотами,

¹¹ Такие оксиды называются также безразличными, или индифферентными.

ни с основаниями, ни с водой. Имея промежуточную степень окисления (+2), углерод может быть и окислителем, и восстановителем, но для него более характерны восстановительные свойства:

$$Fe_2O_3 + CO \Rightarrow CO_2 + Fe$$
 (3)

Реакция (3) происходит в доменных печах при выплавке чугуна из железных руд.

Как сильный восстановитель угарный газ горит и является компонентом газообразного топлива:

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2$$
 (4)

Эта реакция происходит, когда появляются синие огоньки на непрогоревших углях в костре, печке. Дело в том, что угарный газ образуется при контакте углекислого газа (продукт сгорания любого топлива) с горячими углями или сажей при недостатке кислорода:

$$CO_2 + C \Rightarrow CO$$
 (5)

При достаточном доступе воздуха (кислорода) угарный газ сгорает полностью. Но если тяга плохая (доступ кислорода к очагу горения затруднён), то реакция (4) не происходит и угарный газ попадает в помещение. Угарный газ составляет до 10% выхлопных газов автомобиля (чем хуже сгорает топливо, тем выше содержание СО). А это смертельный яд!

В Самоучителе 2—1, главе 3.3 подробно были рассмотрены электронные и графические (структурные) формулы оксидов углерода. В частности, было показано, что описанные выше свойства угарного газа **CO** соответствуют формуле Б (рис. 10): во-первых, это вещество — *несолеобразующий* оксид, так как атомы

соединяет прочная тройная связь, а во-вторых, атом углерода легко образует координационные связи по донорно-акцепторному механизму (рис. 10). Причём этот атом играет роль донора, так как содержит неподелённую пару электронов.



Рис. 10. Схема образования ковалентных связей в молекуле угарного газа

Роль акцептора выполняет любой металл. В нашем организме — это атом железа, который входит в состав гемоглобина крови. В результате СО блокирует место, которое в норме занимает кислород, и *карбокси*гемоглобин не может переносить кислород. Человек погибает от недостатка кислорода.

Угарный газ находит применение как восстановитель при получении различных металлов из их оксидов (реакция 3), он входит в состав искусственного газообразного топлива (генераторный газ¹² получается в реакции 5, водяной газ — в реакции 2).

Водяной газ иногда называют «синтез-газ», так как из него получают метанол:

$$CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Кроме того, пропуская **CO** через расплав щёлочи, можно получить соль органической муравьиной кислоты — формиат:

¹² Генераторный газ получают путём пропускания воздуха над раскалённым каменным углём или коксом. Далее окись углерода смешивается с водяным паром: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$

Для того чтобы описание свойств **CO** было полным, упомянем, что в присутствии активированного угля, который играет роль катализатора, угарный газ реагирует с хлором, образуя ядовитый фосген:

$$CO + Cl$$
, $\rightarrow COCl$,

В Первую мировую войну фосген использовали как боевое отравляющее вещество. Фосген разлагается щелочами, образуя две вполне безобидные соли (см. задачу 44):

Задание ЕГЭ. Установить соответствие между названием оксида и формулами веществ, с которыми он может взаимодействовать (фрагмент):

Название оксида	Φ ормулы веществ
A)	1) H ₂ O, MgO, LiOH
Б) оксид углерода (II)	2) Fe ₃ O ₄ , H ₂ O, Si
B)	3) H_2 , Fe_3O_4 , O_2
	4) N ₂ O ₅ , H ₂ O, H ₃ PO ₄
	5) Al, NaOH, H ₂ SO ₄

Решение.

Задания такого типа рекомендуется выполнять, удаляя заведомо неправильные ответы сначала по первому веществу, затем по второму, анализируя уже только оставшиеся варианты. В данном случае, поскольку СО — несолеобразующий оксид, удаляем варианты, где встречается вода: 1, 2, 4. Остаётся 3 и 5. Теперь уда-

ляем 5, так как ни с Al, ни с кислотой CO не реагирует. Остаётся прочитать текст этой главы и написать уравнения реакций для варианта 3.

Углекислый газ \mathbf{CO}_2 дыхания не поддерживает, но и не ядовит. В норме в воздухе не более 0.03% \mathbf{CO}_2 . Но если $\phi(\mathbf{CO}_2)$ в воздухе превышает 4%, то этот газ затрудняет процессы дыхания и становится опасным для здоровья и жизни.

Задание 5.3. Составьте графическую формулу углекислого газа и определите, может ли атом углерода быть донором или акцептором (при затруднении см. Самоучитель 2-1, глава 3.3).

Графическая формула углекислого газа: O=C=O показывает, что атом углерода не имеет ни свободной орбитали, ни свободной пары электронов. Поэтому он не токсичен. Выше было показано, что, имея высшую степень окисления, атом углерода углекислого газа может быть только окислителем и поэтому с другим окислителем (кислородом) не реагирует. По этой же причине углекислый газ может реагировать с активными восстановителями (активными металлами, углеродом).

Задание 5.4. Составьте уравнения таких реакций, которые подтверждают эти свойства.

Углекислый газ — *кислотный* оксид и при взаимодействии с водой образует *слабую угольную кислоту*, которая существует только в водных растворах:

$$CO_{2} + H_{2}O \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} H_{2}CO_{3}$$

Задание 5.5. Составьте уравнения ступенчатой диссоциации угольной кислоты.

Эта двухосновная кислота образует *два* вида солей — *карбонаты* (средние соли) и *гидрокарбонаты* (кислые соли):

$$\mathbf{CO_2} + \mathbf{NaOH} \rightarrow \mathbf{NaHCO_3}$$
 гидрокарбонат натрия $\mathbf{CO_2} + \mathbf{NaOH} \rightarrow \mathbf{H_2O} + \mathbf{Na_2CO_3}$ карбонат натрия

Угольная кислота получается при действии на карбонаты и гидрокарбонаты более сильных кислот. Но в момент получения угольная кислота разлагается на углекислый газ и воду. Поэтому при действии более сильной кислоты (чем угольная) на карбонат выделяется углекислый газ:

$$CO_{2}\uparrow + H_{2}O$$

$$\uparrow$$

$$HCl + Na_{2}CO_{3} \rightarrow H_{2}CO_{3} + NaCl$$
(6)

Эта реакция является *качественной на карбонаты*. Если на испытуемую смесь, содержащую карбонат или гидрокарбонат, капнуть раствором кислоты, то смесь «зашипит», выделится газ без цвета и запаха. Если выделяющийся газ пропустить в известковую воду, то сначала она помутнеет:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \checkmark + H_2O$$
 (7) известковая осадок, вода который вызывает помутнение

При дальнейшем пропускании углекислого газа известковая вода вновь становится прозрачной — осадок растворяется:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Эта реакция отражает общее свойство средних солей многоосновных кислот: под действием «своих» кислот или их ангидридов они превращаются в кислые соли.

Поскольку угольная кислота слабая, все растворимые карбонаты подвергаются гидролизу.

Задание 5.6. Составьте уравнение реакции гидролиза карбоната калия (поташа).

В результате реакции гидролиза образуется щелочная среда, поэтому такие карбонаты, как *кальцинированная сода* $\mathbf{Na_2CO_3}$ и *поташ* $\mathbf{K_2CO_3}$, используются в качестве *заменителей щелочей*, например при варке мыла.

Гидрокарбонаты слабо подвергаются гидролизу, поскольку гидрокарбонат-ион имеет меньший заряд, чем карбонат-ион. Кроме того, HCO_3^- образуется на первой стадии диссоциации угольной кислоты, т. е. соответствует более сильному электролиту, чем CO_3^{2-} . Поэтому *питьевая сода* $NaHCO_3$ в качестве заменителя щелочей не подходит, а вот для приготовления печенья и блинчиков — просто необходима, тем более что гидрокарбонаты, в отличие от карбонатов, легко разлагаются при нагревании:

Na₂CO₃
$$\xrightarrow{t^o}$$

$$NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Поэтому *питьевую соду* **NaHCO**₃ добавляют в печенье и другие мучные кондитерские изделия, которые от этого становятся более пышными и рыхлыми. Питьевую соду применяют при производстве шипучих напитков (в присутствии органических кислот образуется углекислый газ), ею заправляют огнетушители, её же используют в медицине для полосканий и ингаляций.

Углекислый газ при температуре —78,15 °C переходит в твёрдое состояние. Твёрдая углекислота называется «сухой лёд» и применяется в передвижных холодильниках. «Сухой лёд» имеет молекулярную кристаллическую решётку. Поскольку прочность связи между неполярными молекулами **O=C=O** ничтожна, «сухой лёд» возгоняется, переходя из твёрдого сразу в газообразное состояние, на что затрачивается много теплоты. Смесь, содержащая «сухой лёд», сильно охлаждается.

Вопрос. Где вы видели «сухой лёд»?

Каждый из нас в сутки выдыхает около килограмма CO_2 . Заводы и фабрики, автомобили — гораздо больше: содержание CO_2 в этих газах достигает 18% (по объёму). До середины 20-го века вся эта углекислота связывалась растениями в ходе фотосинтеза:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

В результате выделяется кислород. В настоящее время уменьшаются площади, занимаемые лесами, и увеличиваются выбросы CO₂, что в обозримом

будущем может привести к парниковому эффекту, кислотным дождям и другими неприятным (а может, и катастрофическим) последствиям для человечества.

А теперь решим задание ЕГЭ 31-7.

Вещество, образующееся при взаимодействии раскалённого угля и углекислого газа, пропустили при нагревании над железной окалиной. Твёрдый продукт реакции растворили в горячей конц. H_2SO_4 . Полученную соль выделили, растворили и раствор её подвергли электролизу. Составьте уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

Попробуйте, не заглядывая в прочитанные главы, составить уравнения четырёх реакций. У Вас должно получиться следующее:

- 1. $C + CO_2 \rightarrow CO$
- 2. $Fe_3O_4 + CO \rightarrow Fe + CO_2$
- 3. Fe + $H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O$ (подробнее см. гл. 7)
- 4. $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \xrightarrow{9Л. TOK}$ Fe + $O_2 + H_2SO_4 + H_2$ (подробнее см. гл. 8.7 Самоучителя 2—1 или главу 1.3 этого Самоучителя).

5.7. Кремний в природе

Кремний — по распространённости в природе уступает только кислороду: каждый пятый атом в земной коре принадлежит кремнию. Массовая доля кремния в земной коре составляет 29,5%. В виде простого вещества кремний не встречается в природе, но его оксид известен каждому: это обычный *песок* (кремнезём) SiO₂. Это — самое распространённое твёрдое

вещество на нашей планете, так как на него приходится 12% земной коры. Этот же состав имеет *кварц*, *кремень*. Многие горные породы содержат этот оксид, т. е. являются *силикатами*. Таких соединений — 75% от массы земной коры! Поэтому название химического элемента происходит от греческого слова «*кремнос*», что означает «утёс, скала».

Именно *кремень* использовали древние люди для изготовления первых орудий труда, этот твёрдый камень позволил нашим предкам приручить огонь. До той поры как были изобретены спички, люди высекали искру при помощи кремня. Первые образцы *стекла*, возраст которых около 5 тыс. лет, тоже содержат оксид кремния.

Таким образом, кремний играет в неживой природе такую же роль, как углерод — в живой природе. Впрочем, некоторые растения (бамбук, осока) содержат до 20% SiO₂.

Атомы кремния придают растениям особую прочность. Без кремния ни трава, ни деревья не могли бы расти вверх, а стелились бы по земле. Скелеты некоторых морских организмов содержат до 88% кремния, а наши кости также содержат этот химический элемент.

5.8. Строение атома и свойства кремния

Поскольку кремний и углерод находятся в одной подгруппе, то распределение валентных электронов у них одинаково:

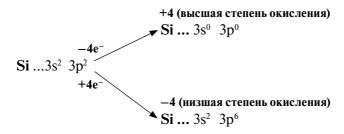
$$C ... 2s^2 2p^2$$

Si ...
$$3s^2 3p^2$$

Кремний тоже проявляет неметаллические свойства, т. е. способен и принимать, и отдавать электроны.

Задание 5.7. Определите степени окисления атома кремния. Составьте формулы его простейших соединений.

Если Вы всё поняли правильно, у Вас должно получиться следующее:



Неметаллические свойства выражены слабее, чем у углерода. Это проявляется в том, что, во-первых, кремний внешне похож на металл, является полупроводником. Эти свойства кремния высокой чистоты нашли применение в электронике. Во-вторых, кислотные свойства оксида и гидроксида кремния выражены слабее, чем у углерода. Рассмотрим эти свойства.

Простое вещество кремний — это серебристо-серые кристаллы с металлическим блеском. Атомы кремния расположены в этих кристаллах так же, как атомы углерода в алмазе, но связи менее прочные (длина связи больше, потому что радиус атома больше), и кремний уступает по твёрдости алмазу.

В подавляющем большинстве соединений кремний четырёхвалентен. Кремний — довольно инертное вещество, которое при нормальных условиях реаги-

рует только с фтором. При нагревании до 400...600 °C он взаимодействует с хлором, бромом, кислородом, а также с активными металлами, образуя *силициды*. С водородом кремний не реагирует.

Задание 5.8. Составьте уравнения перечисленных реакций.

Силициды, так же как и карбиды, разлагаются водой и растворами кислот.

$$Mg_2Si + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + SiH_4\uparrow$$

При этом образуется крайне ядовитый газ *силан*. Это настолько сильный восстановитель, что он самовоспламеняется на воздухе.

Задание 5.9. Составьте уравнение реакции горения силана.

В результате образуется облачко дыма, который состоит из мельчайших частичек оксида кремния. Этот оксид, в отличие от аналогичного оксида углерода, является твёрдым веществом. Дело в том, что строение оксида углерода (IV) отражает формула: $\mathbf{O} = \mathbf{C} = \mathbf{O}$.

Она показывает, что между атомами С и О возникает двойная связь. Но для атома кремния образование двойных связей нехарактерно. Кроме того, для него нехарактерно образование связей типа —Si—Si—. Так, самая длинная цепь включает 8 атомов кремния: Si_8H_{18} . Поэтому в кристалле силикатного песка атомы кислорода и кремния образуют *атомную* (немолекулярную) пространственную структуру типа показанной на рисунке (рис. 11).

Рис. 11. Пространственное строение соединений кремния с кислородом

Поскольку прочность ковалентной связи между атомами велика, силикатный песок и квари — твёрдые и тугоплавкие вещества, а оксиды углерода — газы.

Задание ЕГЭ. К числу веществ с молекулярным строением относятся:

кварц,
 сухой лёд,
 известняк,
 древесный уголь.

Кремний, в отличие от углерода, не реагирует с водой и кислотами, но реагирует со щелочами:

$$Si + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2\uparrow$$

В этой реакции образуется силикат натрия — соль кремниевой кислоты.

Кремний образуется при взаимодействии его оксида с магнием, алюминием или коксом:

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

Образующийся при этой реакции кремний обычно загрязнён силицидами или карборундом SiC:

$$SiO_2 + C \rightarrow SiC + CO_2$$

Карборунд, или карбид кремния, по твёрдости близок к алмазу, поскольку его кристаллическая решётка подобна алмазной кристаллической решётке, поэтому из него делают точильные камни, наждак.

Кремний высокой чистоты, необходимый для электроники, получают восстановлением хлорида кремния водородом:

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

Создание и применение современных компьютеров без кремния немыслимо. Этот же неметалл необходим для создания солнечных батарей — источников электрического тока, в которых преобразуется энергия Солниа.

Задание ЕГЭ 31-8

Вещество, образующееся при сплавлении магния с кремнием, обработали водой. В результате образовался осадок и выделился газ. Осадок растворили в соляной кислоте, а газ пропустили через раствор перманганата калия. При этом образовались два нерастворимых в воде бинарных вещества. Составить уравнения 4 реакций.

Решение.

1. При сплавлении происходит реакция:

$$Mg + Si \rightarrow Mg_2Si$$

2. При обработке водой — гидролиз силицида:

$$Mg_2Si + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + SiH_4\uparrow$$

3. При растворении силана в растворе ${\rm KMnO_4}$ происходит процесс окисления силана до оксида (бинар-

ное вещество!) и восстановление **KMnO**₄ в *нейтральной* среде до **MnO**₂ (бинарное вещество!):

$$SiH_4 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow SiO_2 + MnO_2 + KOH$$

Коэффициенты расставьте сами.

4. Осадок **Mg(OH)**₂ растворили в соляной кислоте... Думаю, с этой реакцией Вы справитесь сами.

5.9. Кремниевая кислота и силикаты

Как уже упоминалось, минералы, основу которых составляет оксид кремния, составляют около 12% Земной коры. К ним относятся песок и кварц, горный хрусталь и полудрагоценные камни (яшма, агат и др.). Это тугоплавкое вещество, при остывании расплава которого образуется кварцевое стекло. Обычное стекло образуется при сплавлении этого оксида с карбонатами кальция и натрия.

Оксид кремния относится к кислотным оксидам, поскольку кислоты не действуют на этот оксид, а со щелочами и основными оксидами он образует соли.

Задание 5.10. Составьте уравнения реакций оксида кремния с гидроксидом кальция и оксидом магния. Вспомните, где происходят эти процессы (см. гл. 2.4).

Но с водой этот кислотный оксид не реагирует, так как соответствующий гидроксид (кислота) нерастворим в воде. Строго говоря, оксиду кремния соответствует не одна, а множество кислот типа $x SiO_2 \times yH_2O$. Это *кремниевые кислоты*. Наиболее устойчивая форма — H_4SiO_4 (ортокремниевая кислота). Для простоты формулу кислоты записывают как H_2SiO_3 , хотя

это вещество, фактически, является неорганическим полимером (см., например, рис. 11). По этой причине силикаты могут реагировать с щелочами, образуя ортосиликаты как более устойчивую форму существования силикатов:

$$Na_2SiO_3 + NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + H_2O$$

Кремниевая кислота — аморфное бесцветное вещество, которое легко теряет влагу и превращается в пористый *силикагель*. Силикагель, как и активированный уголь, используется в качестве адсорбента.

Вопрос. Что такое адсорбент? Где применяются эти вещества?

Кремниевые кислоты почти не растворимы в воде, образуя с ней коллоидные растворы, или *гели*. В коллоидных растворах содержатся довольно крупные частицы растворённого вещества. Гели — это студнеобразные системы, похожие на застывший крахмальный клейстер (кстати, он тоже является студнем). Поэтому под действием любой кислоты из раствора силиката выделяется студенистый осадок:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SiO_3 \downarrow$$

Эту реакцию можно считать качественной на силикаты, потому что при действии кислот на различные соли только силикаты дают осадок кислоты.

Концентрированный раствор силикатов калия и натрия называется «жидкое стекло» и применяется в качестве канцелярского клея. Этот клей под действием углекислоты воздуха застывает:

$$Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2SiO_3 \downarrow$$

Растворимые силикаты сильно гидролизуются.

Задание 5.11. Составить уравнение реакции гидролиза силиката, определить реакцию среды.

Создавая щелочную среду и связывая ионы кальция и магния, эти силикаты облегчают процессы стирки и входят в состав некоторых моющих средств. Если растворимым стеклом пропитать текстиль или древесину, то они не возгораются. Но не всякий текстиль выдерживает такую обработку: сильнощелочная среда силикатов разрушает многие волокна.

5.10. Силикатная промышленность. Применение кремния и его соединений

Силикаты — соли кремниевой кислоты — широко распространены в природе. Об этом говорилось выше. Подобные вещества, но искусственно полученные, издавна использовались человеком. Одним из древнейших искусственных силикатов является *стекло*. Стекловарение возникло в древнем Египте более 3000 лет назал.

Стекло — аморфный хрупкий прозрачный материал, в состав которого входит от 68 до 75 % SiO_2 , 10...17 % $\mathrm{Na_2O}$, 5...10 % CaO , 4 % MgO , 3 % $\mathrm{K_2O}$. Таким образом, помимо растворимых силикатов калия и натрия, в состав стекла входят нерастворимые силикаты кальция и магния.

Стекло — это расплав оксидов, который образуется при сплавлении смеси песка, кальцинированной соды, мела, калийной селитры, сульфата натрия и карбоната магния.

Оксиды образуются при термическом разложении этих вешеств.

В процессе получения стекла в него вводят соединения свинца и получают *хрусталь*. Добавление некоторых оксидов окрашивает стекло в разные цвета: FeO — придаёт зелёный цвет, CoO — синий, MnO_2 — фиолетовый.

Если исключить из этой смеси оксидов растворимые оксиды калия и натрия, то полученная порошкообразная смесь называется *цемент* (см. гл. 2.4).

Силикатная промышленность выпускает также *кирпичи*, *керамику*, *фарфор* и *фаянс*. Основу этих столь разных (по внешнему виду и применению) изделий составляет глина, т. е. природные алюмосиликаты.

К алюмосиликатам относятся *цеолиты* — вещества, внутри которых имеются естественные «каналы» размером в 2—3 молекулы воды. Поэтому цеолиты используются «как молекулярные сита». Если через такое сито пропустить смесь углеводородов, имеющих линейное и разветвлённое строение, то сквозь цеолит пройдут только линейные молекулы, а разветвлённые — будут задержаны. Так обогащают бензин «хорошими» разветвлёнными углеводородами.

Цеолиты имеют повышенное содержание ионов натрия, которые при пропускании жёсткой воды заменяют ими ионы кальция и магния. Вода становится менее жёсткой. Для регенерации цеолита его обрабатывают раствором поваренной соли. С целью смягчения воды применяют искусственно полученные цеолиты — пермутиты, которые получают добавлением сульфата алюминия к раствору, содержащему жидкое стекло и соду.

Особое значение приобрёл кремний в середине прошлого века. Дело в том, что кремний — это основной элемент для создания микроэлектронных

изделий и солнечных батарей. Основной претендент на смену кремнию, по мнению многих экспертов, это графен. Этот новый полупроводниковый материал, открытый в 2004 году, является особой формой углерода (см. главу 5.3).

ВЫВОДЫ по главе 5

Углерод — самый распространённый химический элемент в живой природе. Атомы углерода способны реагировать друг с другом, образуя углеродные цепи (как у карбина). Такие углеродные цепочки составляют основу любого органического соединения, которые и являются основой жизни на Земле. К неорганическим относятся только простейшие соединения углерода: угарный газ, углекислый газ и соли угольной кислоты.

Аналогом углерода является кремний, соединения которого составляют значительную часть земной коры.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 5

- 1. Какие химические элементы относятся к неметаллам? Чем они отличаются от металлов?
- **2.** Имеют ли простые вещества-неметаллы сходные физические свойства?
- 3. Что такое аллотропия? Приведите примеры.
- **4.** Почему угарный газ горит, а углекислый газ нет?
- 5. Вещество состоит из двух химических элементов, молярные массы которых относятся как 7:6. Это вещество реагирует с соляной кислотой, образуя газ, самовоспламеняющийся на воздухе. При этом образуются два самых распространённых на Земле вещества. Составить формулу этого вещества и уравнения соответствующих реакций.
- **6.** Почему угарный газ ядовит, а углекислый газ нет?
- **7.** С какими из перечисленных веществ может реагировать углерод:
 - а) с кислородом;
 - б) с водородом;
 - в) с алюминием;
 - г) с водой;
 - д) со щёлочью;
 - е) с конц. серной кислотой;

- ж) с разб. серной кислотой;
- з) с оксидом железа II?

Какие свойства проявляет углерод в этих реакциях? Составьте их уравнения.

- 8. Осуществить превращение:
 - a) $C \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2$
 - 6) $Si \rightarrow Mg_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow SiO_2$
- **9.** Предложите два способа, при помощи которых можно *различить* угарный и углекислый газы.
- **10.** С какими веществами может реагировать *угар- ный газ*:

Ответ подтвердите уравнениями реакций.

- **11.** Предложите 2—3 способа, при помощи которых можно *получить* углекислый газ.
- **12.** С какими веществами может реагировать *угле- кислый газ*:

Ответ подтвердите уравнениями реакций и обоснуйте правильность своего ответа. Как называются полученные соли?

13. Предложите 2 способа, при помощи которых можно *различить* питьевую и кальцинированную соды.

- **14.** Как при помощи одного реактива можно *различить* растворы поваренной соли, питьевой соды и «жилкого стекла»?
- **15.** Почему высшие оксиды углерода и кремния имеют столь различные свойства? Охарактеризуйте их.
- **16.** Почему силикатный клей клеит? Разрушает ткани, бумагу?
- **17.** Какие предметы, которые находятся в вашем доме, выпускает силикатная промышленность?
- 18. Смесь кремния, алюминия и карбоната кальция обработали щёлочью и получили 17,92 л газа. Такую же смесь обработали соляной кислотой и снова получили 17,92 л газа, пропускание которого через известковую воду приводит к образованию 16,2 г гидрокарбоната кальция. Определить состав смеси.
- 19. 11,2 л углекислого газа пропустили через 82 мл 20% раствора едкого натра (пл. = 1,22 г/мл). Определите состав и массовые доли веществ в полученном растворе.
- 20. 18 г смеси оксида углерода (II) и оксида углерода (IV) занимает объём 11,2 л. Определить объём этой смеси после пропускания над раскалённым углём.
- 21. После пропускания 11,2 л смеси метана, углекислого и угарного газов через раствор едкого натра, взятого в избытке, объём смеси уменьшился на 4,48 л. Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л кислорода.

- Определить состав исходной смеси в объёмных процентах.
- **22.** При нагревании смеси кристаллической и питьевой соды её масса уменьшилась до **31,8** г. При этом выделилось **2,24** л CO₂. Рассчитать массу исхолной смеси.
- 23. Твёрдое вещество, полученное при прокаливании карбоната кальция, растворили в воде. Через полученный раствор пропустили сернистый газ, в результате чего образовалась кислая соль массой 101 г. Определить массу карбоната и объёмы газов.
- 24. Смешали 98,3 мл 18%-ного раствора карбоната калия (пл. = 1,17 г/мл) и 83,1 мл 20%-ной соляной кислоты (пл. = 1,1 г/мл). Определить массовую долю веществ в полученном растворе и объём полученного газа.
- 25. При прокаливании гидрокарбоната двухвалентного металла выделилось 17,92 л газа, а масса твёрдого вещества составила 118 г. Определить массу и состав исходной соли.
- 26. Газообразное соединение кремния с водородом А содержит 12,5 % Н, а 0,7 л этого соединения имеет массу 1 г. Этот газ сожгли, получив твёрдое вещество Б, которое со щёлочью образует соль В. При действии на В соляной кислоты получили осадок, прокаливание которого даёт 30 г вещества Б. Определить формулы всех веществ и объём А.
- 27. Какой объём 32%-ного раствора щёлочи (пл. = 1,35 г/мл) потребуется для растворения крем-

- ния, полученного при сплавлении **12** г магния и **12** г оксида кремния, если в полученной смеси исходных веществ **нет**?
- **28.** Смесь, содержащую **48** г магния и **14** г кремния, прокалили, а затем обработали избытком соляной кислоты. Определить объём выделившегося газа.
- 29. На 10 г смеси кремния и графита подействовали 35,7 мл 40%-ного раствора едкого натра (пл. = 1,43 г/мл). Определить объём полученного газа и процентный состав исходной смеси, если щёлочь прореагировала полностью.
- 30. Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Реакционную смесь обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа. Определить состав исходной смеси.

Задания ЕГЭ

- **31.** Верны ли следующие утверждения, характеризующие атомы углерода и кремния:
 - A) Атомы углерода и атомы кремния отличаются числом энергетических уровней.
 - Б) Атомы углерода и атомы кремния отличаются числом вакантных орбиталей на внешнем энергетическом уровне в возбуждённом состоянии.

32.	Среди элементов IV группы наименьший ради-					
	ус имеет:					
	1) C	2) Ti	3) Si	4) Pb		
33.	Атом углерода образует три ковалентные связи					
	в молекуле:					
		2) HCOOH	3) CO ₂	4) CH ₃ Cl		
34.	К вешеств	ам с атомной і	к п иста п пич	еской пешёт-		
J	К веществам с атомной кристаллической решёт кой относятся:					
	1) натрий, фтор, оксид серы (IV);					
	2) свинец, азотная кислота, оксид магния;					
	3) алмаз, карбид кремния, кварц;					
	4) хлорид кальция, белый фосфор.					
35.	. Молекулярное строение имеет: 1) оксид кремния (IV);					
	2) оксид углерода (IV);					
	3) хлорид натрия;					
	4) нитрат бария.					
	, 1	1				
36.	Немолекулярным строением обладает					
	1) фуллерен;					
	2) алмаз;					
	3) вода;					
	4) углекис	слый газ.				
37.	Вещества	ХиҮвсхеме	превращен	ий CO ₂ + X +		
	+ $Na_2CO_3 \rightarrow Y$					
	Соответственно:					
	1) NaOH и					
	2) H ₂ O и N					
	3) H ₂ и Na					
	· 4	и Na,Cu(CO ₃),				
	\sim	$=$ $=$ $\frac{1}{2}$ $=$ $\frac{1}{2}$ $=$ $\frac{1}{2}$				

- 38. При нагревании раствора карбоната кальция:
 - 1) образуется только газ;
 - 2) образуется только осадок;
 - 3) образуется и газ, и осадок;
 - 4) изменяется окраска раствора.
- 39. Углерод является восстановителем в реакции с
 - 1) водородом;
 - 2) кремнием;
 - 3) кальцием;
 - 4) водой.
- **40.** Раствор карбоната калия реагирует с каждым из двух веществ:
 - 1) SiO, и SO,
 - 2) CO₂и HNO₃
 - 3) KHCO, и HNO,
 - 4) HCl и K_2SO_4
- **41.** Оксид углерода (II) реагирует с каждым из двух веществ:
 - 1) едкий натр и хлор;
 - 2) сульфид натрия и азот;
 - 3) вода и оксид кальция;
 - 4) азотная кислота и оксид бария.
- **42.** Установить соответствие между названием оксида и формулами веществ, с которыми он может взаимодействовать:

Название оксида Формулы веществ

- A) оксид углерода (IV); 1) H_2O , FeO, CO_2
- Б) оксид углерода (II); 2) Fe₃O₄, H₂O, Al

- В) оксид кальция;
- 3) NaOH, Cl₂, O₂
- Г) оксид меди (II).
- 4) H₂O, SiO₂, H₂SO₄
- 5) Mg, Ca(OH),, H,O
- 6) C, HNO₃, Cu
- 43. Негашёную известь прокалили с избытком кокса. Продукт реакции после обработки водой использовали для поглощения сернистого и углекислого газов. Составить уравнения описанных реакций.
- 44. Малахит растворили в азотной кислоте. Выделившийся газ пропустили над раскалённым углём. Полученное вещество смешали с хлором и нагрели. Продукт реакции пропустили через раствор гидроксида калия. Составить уравнения четырёх описанных реакций.
- **45.** Гидрокарбонат натрия при нагревании превращается в карбонат. Рассчитайте массовую долю гидрокарбоната натрия в растворе, в котором после нагревания массовая доля карбоната натрия равна **5,3**%.
- **46. 12,8** г карбида кальция растворили в **174** мл **20**% бромоводородной кислоты (пл. = **1,12** г/мл). Какова массовая доля бромоводорода в полученном растворе?
- **47.** Какую массу карбоната кальция следует добавить к **600** г **31,5**%-ного раствора азотной кислоты, чтобы массовая доля её в полученном растворе уменьшилась до **10,5**%?

- **48.** В **300** г **15**%-ной серной кислоты растворили карбид алюминия, при этом получили **2,24** л (н. у.) метана. Какова массовая доля серной кислоты в полученном растворе?
- **49. 25,6** г карбида кальция растворили в **240** мл 7% азотной кислоты (пл. = **1,03** г/мл). Сколько миллилитров **20**% соляной кислоты (пл. = **1,10** г/мл) следует добавить к полученной смеси для её полной нейтрализации?

Глава 6. р-ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ. АЗОТ И ФОСФОР

6.1. Обзор р-элементов V группы

р-Элементы образуют *главную* подгруппу V группы. Это азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут.

Задание 6.1. Составьте краткие электронные формулы распределения валентных электронов этих элементов.

Распределение валентных электронов этих элементов можно отразить общей формулой

$\dots ns^2 np^3$

Поэтому все р-элементы этой группы имеют высшую степень окисления +5. А значение низшей степени окисления зависит от того, какие свойства проявляет данный элемент — металлические или неметаллические.

Вопросы. Как изменяются металлические свойства элементов в главной подгруппе? А неметаллические? Почему?

Среди р-элементов этой группы азот, фосфор и мышьяк — неметаллы, а у сурьмы и висмута преобладают металлические свойства.

В этой главе будут рассмотрены свойства азота и фосфора. Оба химических элемента — неметаллы, поэтому в химических реакциях могут и *принимать*, и *отдавать* электроны. Окислительная способность атома, т. е. способность принимать электроны — это основное свойство атома неметалла, которое характеризует его неметаллические свойства.

Неметаллические свойства азота выражены достаточно ярко: электроотрицательность этого атома уступает только кислороду и фтору. Для всех атомов неметаллов V группы характерна *низшая* степень окисления —3. Эти элементы образуют кислотные оксиды, которым соответствуют кислоты разной силы: чем меньше значение электроотрицательности атома и чем меньше степень окисления элемента, тем слабее кислота.

Рассмотрим свойства азота и фосфора подробнее.

6.2. Строение атома и степени окисления азота

Азот — элемент 2-го периода, главной подгруппы V группы, следовательно, строение его атома:

$$_{7}N ...2s^{2} 2p^{3}$$

Имея на внешнем уровне пять электронов, азот является активным неметаллом и может проявлять в соединениях и положительные, и отрицательные степени окисления (рис. 12).

Вопросы. 1. Может ли атом азота в высшей степени окисления отдавать электроны, т. е. может ли он быть восстановителем?

2. Может ли атом азота в низшей степени окисления принимать электроны, то есть может ли он быть окислителем?

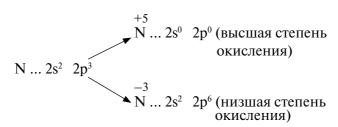


Рис. 12. Крайние степени окисления азота

Таким образом, атом азота в высшей степени окисления N^{+5} может проявлять **только** свойства *окислите*-ля, а атом азота N^{-3} может быть **только** восстановителем, так как имеет низшую степень окисления.

Поскольку атом азота в молекуле азота \mathbf{N}_2 имеет промежуточную степень окисления 0, в химических реакциях азот \mathbf{N}_2 может быть и окислителем, и восстановителем (рис. 13).

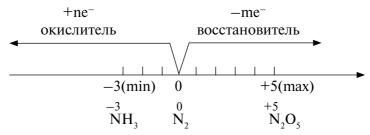


Рис. 13. Окислительно-восстановительные свойства азота в степени окисления 0

В своих соединениях атом азота может проявлять любые степени окисления от -3 до +5.

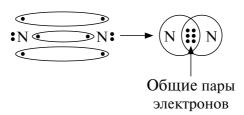
Задание 6.2. Определите степени окисления азота в соединениях:

$$NH_3$$
, N_2H_4 , NH_2OH , N_2 , N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_3 , NH_4NO_3

Свойства некоторых из этих соединений будут рассмотрены ниже.

6.3. Азот в природе. Свойства азота

Элемент азот образует простое вещество «азот» с химической формулой \mathbf{N}_2 . Это газ без цвета и запаха, плохо растворимый в воде. Низкая растворимость объясняется слабым взаимодействием молекулы азота с молекулами воды. Рассмотрим строение молекулы этого вещества:



В молекуле азота связь *ковалентная неполярная*, поэтому межмолекулярные взаимодействия незначительны и, следовательно, температура кипения очень низкая (-196 °C).

Поэтому жидкий азот используют для быстрого замораживания овощей, фруктов, мяса. В этом случае кристаллы льда, которые повреждают клеточные мембраны при обычном замораживании, не успевают сформироваться. При размораживании сок из про-

дуктов не вытекает, плоды и продукты не теряют своих товарных и вкусовых качеств.

В молекуле азота связь тройная, $N \equiv N$, очень прочная $E_{\text{связи}} = 946 \text{ кДж/моль}$, значит, для образования химически активных атомов азота нужно разрушить молекулу, т. е. затратить очень много энергии. Поэтому азот N_2 — инертный газ и *при обычных условиях в химические реакции не вступает*. Исключение составляет реакция с литием.

Задание 6.3. Составьте уравнение реакции взаимодействия лития с азотом.

При нагревании азот может реагировать с активными металлами: натрием, кальцием, магнием, титаном. Менее активные металлы не реагируют с азотом вообще. В результате таких реакций образуются нитриды, которые, как и карбиды (см. гл. 5.4), разлагаются водой. При этом степени окисления не меняются, так как это — гидролиз:

$$\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{NH}_3$$

Задание 6.4. Расставьте степени окисления химических элементов в молекулах этих веществ и убедитесь, что они не изменяются.

В весьма жёстких условиях азот реагирует с кислородом, водородом, углеродом и бором. Некоторые из перечисленных процессов будут рассмотрены ниже.

Инертность азота также используется при хранении продуктов, поскольку они в атмосфере азота

медленнее портятся. Азот для этих и других целей получают из воздуха.

Вопрос. В каком состоянии — в виде простого вещества или в виде соединений — встречается азот в природе?

Поскольку азот инертен, в атмосфере Земли его около 78% (по объёму)¹³, в то время как доля азота в земной коре всего 0,002%. Откуда же в природе берутся соединения азота, если он при обычных условиях в химические реакции почти не вступает?

Во-первых, существуют азотфиксирующие бактерии, которые при помощи ферментов получают простейшие соединения азота. Такие бактерии есть в корневой системе бобовых растений (фасоль, горох). Во-вторых, источником азота являются грозовые дожди:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{3000 \text{ °C}} NO$$

$$NO + O_2 \rightarrow NO_2$$

$$NO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 \rightarrow$$
 соли (нитраты)

Но для чего живой природе нужен азот, если им невозможно дышать? *Атомы азота входят в состав любого белка*, являются его основным компонентом.

¹³ Кроме азота в состав атмосферы входит кислород 20,95 %, благородные газы 0.93%, углекислый газ -0.03% (по объёму).

Человек, в частности, получает исходные компоненты для синтеза собственных белков по схеме (рис. 14).

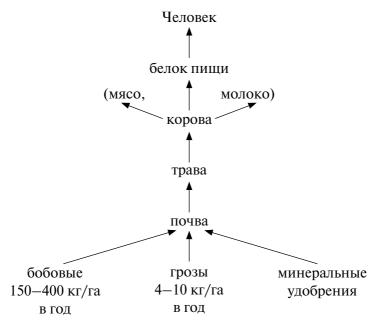


Рис. 14. Трофические цепи азота

Хотя существуют естественные источники азотистых веществ (бобовые растения, грозы, органические удобрения), их не хватает. Необходимы дополнительные минеральные удобрения. Простейшие из них получают из водорода и азота:

$$N_2 + 3H_2 \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} 2NH_3$$

Это реакция экзотермическая, обратимая. Процесс идёт только в особых условиях, поэтому за разработку промышленного способа получения аммиака

немецкие учёные *Габер* и *Бош* получили Нобелевские премии по химии¹⁴.

Задание 6.5. Используя принцип Ле-Шателье, оцените, в каких условиях происходит эта реакция. В случае затруднений см. Самоучитель 2—1, гл. 4.

Рассмотрим свойства аммиака и его соединений.

6.4. Свойства аммиака и солей аммония

Аммиак $\mathrm{NH_3}$ — ядовитый бесцветный газ с резким запахом. Поскольку аммиак легко переходит в жидкое состояние (и наоборот), поглощая при этом много теплоты, то он используется в качестве хладагента в холодильных установках.

Так как связи N-H в аммиаке сильно полярны, то он способен к образованию водородных связей. Поэтому аммиак очень хорошо растворяется в воде. Такой раствор называется аммиачной водой, или нашатырным спиртом.

В водном растворе аммиака происходит химическая реакция:

¹⁴ Габер Фриц (9.12.1868—29.1.1934) — немецкий химик-неорганик. Изучал реакцию азота с водородом. В Первую мировую войну возглавлял военно-химическую промышленность Германии. Работал над созданием ОВ. В 1933 г. эмигрировал в Швейцарию. Нобелевская премия 1918 г.

Бош Карл (27.8.1874—26.4.1940) — немецкий химик-технолог. Организовал производство аммиака на железном катализаторе, построил завод. Нобелевская премия 1931 г.

Вопрос. Какую реакцию среды имеет такой раствор?

Таким образом, нашатырный спирт проявляет свойства слабого основания, и ему приписывают формулу NH_4OH (реальное существование этой молекулы не доказано!). Химическое название нашатырного спирта — *гидроксид аммония*.

Проявляя свойства основания, аммиак и его раствор реагируют с кислотами, образуя соли аммония:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$
 газ хлорид аммония

$$NH_4OH + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + (NH_4)_2SO_4$$
 раствор сульфат аммония

Вопрос. Будут ли соли аммония подвергаться гидролизу? Почему?

Соли аммония как *соли* слабого *основания* подвергаются гидролизу. Это следует учитывать при внесении их в почву в качестве удобрения — на кислых почвах большинство культур не растет.

Задание 6.6. Составьте уравнение реакции гидролиза нитрата аммония. Какой цвет имеет лакмус в этом растворе?

Соли аммония как соли слабого и летучего основания разлагаются щелочами:

$$NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow NH_4OH + Ca(NO_3)_2$$

 $NH_3 \uparrow H_2O$

Задание 6.7. Составьте ионно-молекулярное уравнение этого процесса.

При нагревании аммиак выделяется из смеси, и его можно обнаружить по запаху или по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, которую следует поднести к выходу пробирки. Это качественная проба на любую соль аммония. Кроме того, эта реакция применяется для получения аммиака в лаборатории.

Соли аммония как соли летучего основания легко разлагаются при нагревании. При этом продукты реакции зависят от свойств кислоты. Так, соли аммония летучих кислот при нагревании выделяют аммиак:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$$

Аналогично — с выделением аммиака — разлагаются карбонат аммония, сульфид аммония.

Задание 6.8. Составить уравнения термической диссоциации этих солей.

При разложении солей нелетучих кислот (серной, фосфорной) полученная кислота поглощает аммиак с образованием кислой соли.

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4 + NH_3\uparrow$$

Но если соль образована кислотой, которая является сильным окислителем, аммиак не выделяется:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O \tag{1}$$

Почему в этом случае не выделяется аммиак? Возможно, что вначале процесс идёт как обычно:

$$-3$$
 +5 -3 +5 NH₄NO₃ \rightarrow NH₃ + HNO₃ восста- окислитель новитель

Но поскольку азотная кислота — окислитель, а аммиак — восстановитель, они тут же реагируют друг с другом. При разложении нитрата аммония возможны и другие продукты реакции:

$$-3 +5 0 0 NH_4NO_3 \Rightarrow N_2 + O_2 + H_2O$$
 (2)

Задание 6.9. Составьте электронный баланс для реакций (1) и (2), укажите окислитель и восстановитель.

Аналогично (без выделения аммиака) разлагаются дихромат аммония и нитрит аммония:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$$
 (3)
 $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + H_2O$

Эта особенность солей аммония находит разнообразное применение:

- последняя реакция применяется для получения азота в лаборатории;
- NH_4HCO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ входят в состав пекарских порошков, так как образующиеся при нагревании газы разрыхляют тесто;
- NH₄NO₃ входит в состав взрывчатых смесей: *аммонитов*. Выделяющийся при разложении кислород поглощает компоненты этой смеси, увеличивая силу взрыва. (Взрыв это резкое мгновенное увеличение объёма смеси за счёт выделяющихся газов.)

Реакция (3) протекает очень интересно: см. задание $E\Gamma \ni 31-9$.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-9.

При нагревании оранжевого порошка начинается самопроизвольная реакция, которая сопровождается образованием зелёного вещества, выделением газа и искр, как будто извергается вулкан. Твёрдый остаток смешали с едким кали и нагрели. Полученное вещество внесли в разбавленную соляную кислоту. При этом образовался зелёный осадок, который растворили в избытке кислоты. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

1. Оранжевый порошок — это дихромат аммония, его разложение напоминает извержение вулкана:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O_1$$

2. Зелёное вещество (твёрдый остаток) — это амфотерный оксид, который реагирует со щёлочью:

$$Cr_2O_3 + KOH \rightarrow KCrO_2 + H_2O$$

В случае затруднений см. Самоучитель 1, гл. 2.1 или гл. 3.4 этого пособия.

3. Полученный хромит — соль слабой «кислоты» $HCrO_2$ или $Cr(OH)_3$, поэтому под действием сильной кислоты образуется зелёный осадок гидроксида $Cr(OH)_3$:

$$KCrO_2 + HCl \rightarrow Cr(OH)_3 + KCl$$

4. Последнее уравнение — растворение осадка — составьте сами.

Вопрос. Почему атом азота молекулы аммиака и катиона аммония проявляет свойства восстановителя?

Поскольку в молекуле NH_3 и его солях атом азота имеет минимальную (низшую) степень окисления, эти соединения в OBP проявляют свойства восстановителей (за счёт N^{-3}) (рис. 15).



Рис. 15. Восстановительные свойства азота в низшей степени окисления

Как восстановитель аммиак может реагировать при нагревании с оксидами малоактивных металлов:

$$CuO + NH_3 \rightarrow Cu + N_2 + H_2O$$

Восстановительные свойства NH_4Cl используются в сухих гальванических элементах («батарейках»), где NH_4Cl входит в состав пасты — электролита.

По этой же причине аммиак горит, его смеси с воздухом взрывоопасны:

$$NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

$$NH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} NO + H_2O$$

Реакция каталитического окисления аммиака используется при получении азотной кислоты. Кроме того, аммиак и его соли применяются как азотные удобрения, а нитрат аммония входит в состав взрывчатых смесей.

6.5. Кислородные соединения азота

Кроме азотной кислоты и её солей к кислородным соединениям азота относятся его многочисленные оксиды, азотистая кислота и её соли.

Азот образует оксиды:

• N_2O — оксид диазота (*«веселящий газ»*). Это бесцветный газ, который действует на нервную систему так, что возникает состояние эйфории.

В больших количествах — токсичен!

При вдыхании небольших количеств N_2 О понижается чувствительность, исчезает боль. Именно с этого газа в медицине началась великая эра обезболивания, без чего невозможна современная хирургия. Несолеобразующий (безразличный) оксид.

 NO — бесцветный газ, легко окисляющийся на воздухе с образованием бурого газа NO₂. Это безразличный оксид, который с водой, разбавленными растворами кислот и щелочей не взаимодействует¹⁵, но реагирует с кислородом и хлором:

$$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$$

NO расширяет сосуды, имеет и другое, мало изученное действие на организм.

 ${
m NO}_2$ — бурый, сильно **ядовитый** газ. Является ангидридом двух кислот:

$$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$

При слабом нагревании (тёплая вода) и в присутствии кислорода образуется только азотная кислота:

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

Рассмотрим свойства азотистой кислоты. HNO_2 — слабая неустойчивая кислота. Её соли, нитриты, сильно ядовиты, поскольку способны связывать гемоглобин крови, переводя его в неактивное состояние. Тем не менее нитрит калия KNO_2 используется для сохранения естественного розового цвета колбасных изделий. Дело в том, что мясной фарш при нагревании становится серым из-за разрушения красящего вещества миоглобина. Нитрит калия денатурирует (разрушает) этот белок, и он уже не разрушается при термической обработке (не меняет цвет). Следует от-

 $^{^{15}}$ См.: Химическая энциклопедия: в 5 т. — Т. 1. — Москва, 1988. — С. 60.

метить, что нитрит действует так же на гемоглобин крови, поэтому содержание ${\rm KNO_2}$ в колбасах не должно превышать $0,005\,\%$.

6.6. Азотная кислота и её соли

Азотную кислоту получают в три стадии. Первая — каталитическое окисление аммиака. Полученный бесцветный газ **NO** окисляют в бурый газ **NO**₃:

$$NO + O_2 \rightarrow NO_2$$

Эта реакция идёт даже при нормальных условиях. Полученный бурый газ \mathbf{NO}_2 очень ядовит, имеет резкий запах. Растворением его в воде в присутствии кислорода получают азотную кислоту:

$$NO_{2} + O_{2} + H_{2}O \rightleftharpoons HNO_{3}$$

Обратите внимание: эта реакция обратима, поэтому концентрированная кислота окрашена в бурый цвет за счёт выделяющегося оксида азота. Из-за этого максимально возможная концентрация $\mathbf{HNO_3}$ в растворе не превышает 70%.

Азотная кислота — очень сильный электролит, в растворе полностью диссоциирует на ионы:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Вопрос. Какие свойства проявляет атом азота азотной кислоты в окислительно-восстановительных реакциях?

Поскольку атом азота в азотной кислоте находится в высшей степени окисления +5, азотная кислота — сильный *окислитель*. Она окисляет и простые, и сложные вещества:

$$P + HNO_3 + H_2O \Rightarrow H_3PO_4 + NO$$

Органические вещества, входящие в состав бумаги, хлопка, скипидара, могут загореться при соприкосновении с концентрированной азотной кислотой. Не удивительно поэтому, что при взаимодействии металлов с азотной кислотой не удаётся получить водород в качестве *основного* продукта реакции:

$$HNO_3 + Me \longrightarrow H_2$$
 не получается!

Действительно, водород — восстановитель, а азотная кислота — окислитель, и они легко реагируют друг с другом в момент выделения водорода. Поскольку в таких реакциях окислителем является N(+5), в результате образуются соединения азота: оксиды азота или аммиак:

$$NO_3^- + Me \rightarrow N_xO_y + Me^{n+}$$

Как видите, водород тут вовсе «ни при чём», он не участвует в этом процессе!

Обычно при взаимодействии металлов с азотной кислотой образуется смесь этих газов, но один из продуктов реакции преобладает. Предсказать продукты подобных реакций можно, пользуясь следующими правилами:

• концентрированная азотная кислота (50...60%-ная) реагирует со всеми металлами, кроме бла-

городных (**Au**, **Pt**)¹⁶; ещё она *пассивирует* **Fe**, **Cr**, **Al**, **Ca**. Прочие металлы, включая **медь**, **серебро**, **ртуть**, растворяются в концентрированной азотной кислоте с выделением бурого газа **NO**₂:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$
 конц.

• разбавленная азотная кислота (25...30%-ная) реагирует со всеми металлами, кроме благородных (Au, Pt); при этом более активные, чем цинк, металлы преимущественно вытесняют N_2O , а менее активные — NO:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

pa36.

Ca + HNO₃
$$\rightarrow$$
 Ca(NO₃)₂ + N₂O + H₂O pa₃6.

Co +
$$HNO_3 \rightarrow Co(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$$

pas6.

• очень разбавленная *азотная кислота* (5...6%-ная) реагирует с металлами, которые стоят в ряду напряжений до железа; с менее активными метал-

¹⁶ Есть данные, что золото растворяется в очень чистой кипящей конц. HNO_3 : $Au + 4HNO_3 = Au(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$

лами реакция практически не идёт; при этом выделяется аммиак, который с азотной кислотой образует соль аммония:

$$Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$
 очень разб.
$$NH_3 + HNO_3$$

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ!

- 1. **Холодная концентрированная** азотная кислота *не реагирует* с алюминием, хромом и железом, так как образует на их поверхности прочную оксидную плёнку, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения (*пассивирует* его). При нагревании реакция становится возможной.
- 2. Азотная кислота реагирует даже с теми металлами, которые стоят в ряду напряжений *после водорода* (так как водород здесь **HE** выделяется!).
- 3. Продукт реакции зависит и от активности металла, и от разбавления азотной кислоты:

чем активнее металл и чем разбавленнее кислота, тем сильнее восстанавливается кислота, т. е. сильнее изменяется степень окисления атома азота (вплоть до -3).

Задание 6.10. Составьте уравнения реакций азотной кислоты различных концентраций с алюминием и оловом. Расставьте коэффициенты в уравнениях этих реакций, пользуясь методом электронного баланса.

Задание ЕГЭ 30. Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$Mg + HNO_3$$
(очень разб.) →

В любой из этих реакций образуется соль азотной кислоты — нитрат. Нитраты — это хорошо растворимые соли, применяемые часто в качестве удобрений ($\mathbf{KNO_3}$, $\mathbf{NH_4NO_3}$). При использовании таких удобрений следует помнить, что избыток нитратов в почве и растениях опасен для жизни, так как нитраты ядовиты!

Нитраты легко разлагаются при нагревании, причём продукты разложения зависят от активности металла. Так, нитраты щелочных и щёлочноземельных металлов и магния — *селитры* — разлагаются по схеме:

$$MeNO_3 \rightarrow MeNO_2 + O_2$$

При разложении нитратов менее активных металлов выделяются кислород и ядовитый \mathbf{NO}_2 . При этом при разложении нитратов ртути, серебра образуется металл:

$$Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg + NO_2 + O_3$$

Если разлагается нитрат более активного металла (от Al до Cu), то образуется оксид металла (см. ниже, пункт 4 задания ЕГЭ 31-10).

Задание 6.11. Составьте уравнение реакции разложения нитратов натрия, алюминия, меди и серебра.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-10

Газ, полученный при обработке нитрида кальция водой, пропустили над раскалённым оксидом меди (II). Полученное при этом твёрдое вещество растворили в разбавленной азотной кислоте, раствор выпарили, осадок прокалили. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

1. При обработке нитрида кальция водой образуется аммиак (см. гл. 6.3):

$$Ca_3N_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + NH_3$$

2. Аммиак — сильный восстановитель (см. гл. 6.4):

$$CuO + NH_3 \rightarrow Cu + N_2 + H_2O$$

3. Азотная кислота — сильный окислитель (см. гл. 6.5):

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

4. Поскольку медь активнее ртути, при разложении нитрата меди образуется оксид:

$$Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + NO_2 + O_2$$

Нитраты являются очень сильными окислителями, поэтому могут окислять металлы подобно азотной кислоте:

$$Zn + KNO_3 + KOH \rightarrow NH_3 + K_2ZnO_2 + H_2O$$

Селитры входят в состав взрывчатых смесей. Так, нитрат калия входит в состав чёрного пороха. Дей-

ствием на сухие нитраты концентрированной серной кислотой можно получить азотную кислоту:

$$NaNO_3(TB.) + H_2SO_4(KOHII.) \rightarrow HNO_3^{\uparrow} + Na_2SO_4$$

Этот процесс является основой качественной реакции на нитраты, когда к раствору вещества добавляют серной кислоты, в полученную смесь опускают медную фольгу и нагревают. Если в смеси был нитрат — раствор окрашивается в бурый цвет, появляется резкий запах. Так получающаяся азотная кислота реагирует с медью.

Многие соединения азота используются в качестве удобрений, поскольку растения, как и человек, не способны усваивать азот воздуха, т. е. не способны превращать \mathbf{N}_2 в соединения азота. А без этих соединений — *аминокислот*, *белков*, *нуклеиновых кислот* — жизнь в принципе невозможна.

6.7. Элементарные сведения о производстве азотной кислоты

Производство азотной кислоты из синтетического аммиака было освоено в 1928 г.

Различают производство слабой (разбавленной) азотной кислоты и производство концентрированной азотной кислоты.

Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трёх стадий:

1) каталитическое окисление аммиака для получения оксила азота:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

При этом в качестве катализатора используется платина. Выход оксида азота в интервале температур 700—850 °С может достигать 97—98 %. Реакция окисления аммиака до оксида азота идёт с незначительным изменением объёма, поэтому изменение давления не оказывает существенного влияния на равновесный выход продуктов взаимодействия;

2) окисление оксида азота до диоксида азота:

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

3) поглощение оксидов азота водой:

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

Главным фактором, определяющим высокую скорость образования азотной кислоты, является проведение процесса под давлением при пониженных температурах.

Суммарная реакция образования азотной кислоты из аммиака выражается уравнением

$$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$$

6.8. Строение атома и свойства фосфора

Фосфор был получен и назван алхимиком *Бран-дом*¹⁷, который пытался найти философский камень. Этот камень, по убеждению алхимиков, мог превращать металлы в золото, обладал магическими свойствами. В 1669 году Бранд из остатков прозаической

¹⁷ **Бранд Хённинг** (ок. 1630 — после 1710) — немецкий алхимик без специального образования, профессиональный военный.

мочи выделил вещество, которое светилось в темноте. Безусловно, такими свойствами мог обладать только философский камень! Увы, никакими чудодейственными свойствами это вещество не обладало, но способность свечения в темноте подарило веществу и химическому элементу имя: его назвали фосфор, что означает «несущий свет».

Задание 6.12. Составьте электронную схему строения атома фосфора, укажите распределение валентных электронов, возможные степени окисления.

Возможные степени окисления получаем, зная, что атом неметалла может принимать электроны до завершения внешнего уровня.

Вопрос. Сколько электронов не хватает атому фосфора до завершения внешнего уровня?

0
$$-3$$

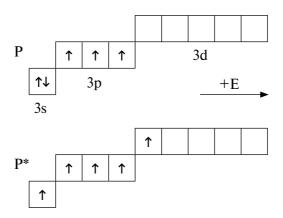
P ... $3s^2 3p^3 + 3e^- \rightarrow P$... $3s^2 3p^8$

Вопрос. Какое максимальное число электронов атом фосфора может отдать с внешнего уровня?

0 +5 P ...
$$3s^2 3p^3 - 5e^- \Rightarrow P ... 3s^0 3p^0$$

Задание 6.13. Составьте простейшие соединения фосфора (с кислородом и водородом) для этих степеней окисления.

Распределение валентных электронов атома фосфора показывает, что валентные электроны могут переходить в возбуждённое состояние, поскольку электроны находятся на третьем уровне, где имеется свободный d-подуровень:



В результате образуются 5 неспаренных электронов, поэтому основные валентные состояния атома фосфора — III и V, а степени окисления — -3, +3 и +5.

Задание 6.14. Составьте формулы оксидов и гидроксидов фосфора, а также соединений с металлами, которые соответствуют этим степеням окисления.

Ниже мы рассмотрим свойства этих соединений, но вначале следует описать свойства простого вещества.

Как и для углерода, для фосфора характерно несколько аллотропных модификаций. В природе они не встречаются ввиду высокой активности этого неметалла. Почему, собственно, светился фосфор, полученный алхимиком? Потому что это был белый

фосфор. Он имеет состав $\mathbf{P_4}$, причём атомы фосфора находятся в вершинах правильных тетраэдров. Это — абсолютно неполярное вещество, которое уже при нормальных условиях переходит в парообразное состояние. Поскольку такое состояние имеет максимальную реакционную способность, то пары белого фосфора окисляются, причём энергия химической реакции переходит в световую:

$$P_4 + O_2 \rightarrow P_4 O_{10} + \hbar v$$

Появляется свечение.

Полученный оксид проявляет ярко выраженные кислотные свойства, так как фосфор — активный неметалл, а степень окисления атома фосфора — высшая. Поэтому при попадании на кожу белого фосфора появляются глубокие, плохо заживающие ожоги. Кроме того, белый фосфор, его парыі — токсичное вещество. Белый фосфор — желтоватое мягкое вещество, растворимое в неполярных растворителях.

Белый фосфор — активный неметалл, который может реагировать с металлами и неметаллами, кислотами-окислителями и концентрированными растворами щелочей. При растворении в щелочах происходит процесс диспропорционирования, когда атом неметалла проявляет свойства и окислителя, и восстановителя. Прежде чем составить уравнение такой реакции, вспомните, сколько электронов может отдать и принять атом фосфора? (См. задания 6.12 и 6.13.)

$$P_4 + NaOH + H_2O \rightarrow ?$$

$$\begin{array}{ccc} 0 & -3 \\ P+3e^- \rightarrow & P \rightarrow & PH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
0 & +5 \\
P - 5e^{-} \rightarrow & P \rightarrow & P_{2}O_{5} \rightarrow & H_{3}PO_{4}
\end{array}$$

Такой предварительный анализ, сделанный при помощи электронного баланса, позволяет предсказать, какие соединения, с какими степенями окисления могут быть получены. При этом следует обращать внимание на реакцию среды. В данном случае, поскольку реакция идёт в щелочной среде, образуется соль (фосфат). Получаем:

$$P_4 + NaOH + H_2O \rightarrow PH_3 + Na_3PO_4 + H_2O$$

В противоположность белому фосфору — красный фосфор достаточно инертное вещество, безвредное для человека, но при условии, что оно — абсолютно чистое. Примеси белого фосфора, которые довольно часто входят в состав красного фосфора, делают его ядовитым. В чём причина такого разительного изменения свойств? В том, что красный фосфор и другие аллотропные модификации фосфора являются неорганическими полимерами. И чем выше степень полимеризации, тем инертнее вещество, тем темнее цвет. В настоящее время, кроме чёрного фосфора, описаны свойства желтого, алого, фиолетового, коричневого и даже стеклообразного.

Чаще всего встречаются и используются белый, красный и чёрный фосфор. Рассмотрим свойства красного фосфора.

Красный фосфор — это красно-бурый аморфный порошок, практически нерастворимый в воде и неполярных растворителях, поскольку это полимер. Степень полимеризации установить невозможно, поэтому для него химическая формула Р. На разрушение ковалентных связей требуется затратить опре-

делённую энергию, поэтому даже горение красного фосфора происходит при температуре не менее 240 °C. Фосфор, предварительно подожжённый на воздухе, сгорает в кислороде ярким пламенем. В зависимости от того, происходит ли горение в избытке (чистый кислород) или недостатке кислорода (на воздухе), образуются разные оксиды:

$$\mathbf{P} + \mathbf{O}_2$$
(недостаток) $\Rightarrow \ \mathbf{P}_2 \mathbf{O}_3$ (фосфористый ангидрид)

$$\mathbf{P} + \mathbf{O}_2$$
(избыток) $\rightarrow \mathbf{P}_2 \mathbf{O}_5$ (фосфорный ангидрид)

Кроме того, фосфор реагирует с активными металлами и неметаллами:

$$P + Cl_2$$
(недостаток) $\rightarrow PCl_3$

$$P + Cl_2$$
(избыток) $\rightarrow PCl_5$

$$P + S \rightarrow P_2S_3$$

Полученные хлориды подвергаются гидролизу с образованием кислот:

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$$

Напоминаем: в ходе гидролиза степени окисления не меняются!

Задание 6.15. Составить уравнение реакции фосфора с кальцием. Назвать полученное вещество.

 Φ осфиды, как и нитриды, силициды, разлагаются водой и кислотами. В результате образуется ϕ осфин —

ядовитый газ с неприятным чесночным запахом. Атом фосфора, как и атом азота, в аммиаке может образовывать ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Поэтому фосфин тоже проявляет основные свойства, только очень слабые.

Задание ЕГЭ. По донорно-акцепторному механизму образована одна ковалентная связь в соединении или ионе:

Если этот газ содержит примеси дифосфина, он способен самовоспламеняться на воздухе:

$$PH_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5 + H_2O$$

Именно огоньки-вспышки этого газа пугают ночью людей на кладбищах, поскольку фосфин образуется при гниении белковых тел. А это означает, что фосфор, как и азот, — биогенный элемент. Биологические свойства соединений фосфора будут рассмотрены ниже.

Вышеперечисленные реакции подтверждают ранее установленное правило: атомы с промежуточной степенью окисления проявляют свойства и окислителя, и восстановителя. Восстановительные свойства фосфора проявляются при взаимодействии с бертолетовой солью **КСІО**₃:

$$P + KClO_3 \rightarrow P_2O_5 + KCl$$

Эта реакция начинается при лёгком нагревании, трении, а иногда и без причин. В результате может произойти сильная вспышка. Мы её наблюдаем всякий раз, как только чиркаем спичкой о спичечный коробок. В состав спичечной головки входит бертолетова

соль ${\rm KClO}_3$ и сера, а в состав намазки — красный фосфор и толчёное стекло. Интересно, что спички были изобретены недавно: в конце 19-го века.

Вопрос. А как раньше добывали огонь? (См. гл. 5.7.)

6.9. Кислородные соединения фосфора

Как уже было показано выше, фосфор образует два вида оксидов P_2O_3 и P_2O_5 . Это кислотные оксиды, образующие с водой фосфористую кислоту H_3PO_3 и несколько фосфорных кислот. Состав фосфорных кислот отражает формула $\mathbf{x}P_2O_5 \cdot \mathbf{y}H_2O$:

$$P_2O_5$$
 + H_2O → $2HPO_3$ метафосфорная кислота

Метафосфорная кислота неустойчива и, присоединяя воду, превращается в более устойчивую кислоту:

$$HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4$$
 ортофосфорная кислота (фосфорная кислота)

Или в суммарном виде:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

При нагревании от двух молекул ортофосфорной кислоты отщепляется одна молекула воды и образуется дифосфорная (nupoфосфорная) кислота $\mathbf{H_4P_2O_7}$. Дифосфорная кислота — родоначальник целого класса полифосфорных кислот, в состав которых входит

цепочка чередующихся атомов кислорода и фосфора. Например, *трифосфорная* кислота:

$$\begin{array}{c|cccc} HO & O & O & O & OH \\ \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ P-O-P-O-P & & & \\ HO & OH & OH & \end{array}$$

Задание 6.16. Составьте молекулярную формулу трифосфорной кислоты.

Исследование свойств этих кислот обнаружило интересный факт: чем больше атомов фосфора в составе кислоты, тем она сильнее.

Обратите внимание: на примере фосфорных кислот мы уже второй раз сталкиваемся со склонностью атомов фосфора к полимеризации. Эту склонность подтверждает ещё один пример: метафосфорная кислота. Именно она образуется, если молярные соотношения фосфорного ангидрида и воды 1:1

$$1P_{2}O_{5} + 1H_{2}O \rightarrow 2HPO_{3}$$
 метафосфорная кислота

В результате полимеризации образуются циклические полифосфаты состава (**HPO**₃)_n. Эти вещества способны связывать ионы некоторых многовалентных металлов, растворяя осадки соответствующих гидроксидов и солей. Так, гексаметафосфорная кислота (**HPO**₃)₆ растворяет нерастворимый в других растворителях сульфат бария. Поэтому гексаметафосфаты входят в состав средств для умягчения воды (калгон). В отличие от других умягчителей (фосфатов, карбонатов), в присутствии полифосфатов *осадки* не образуются,

более того, ранее образованные осадки растворяются. А это означает, что трубы, нагревательные элементы (чайников, стиральных машин) и т. д. не покрываются известковым налётом, аварий не происходит.

Ортофосфорная кислота диссоциирует в три сталии:

$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^ H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$
 $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$

Поэтому ортофосфорная кислота образует три вида солей:

- **КН,РО**₄ дигидрофосфат,
- $\mathbf{K_2}\mathbf{HPO_4}$ гидрофосфат,
- **K₃PO**₄ фосфат.

Эти соли, их растворы имеют разные свойства. Растворы кислых и средних солей имеют разную реакцию среды, потому что кислотные остатки этих солей соответствуют электролитам разной силы.

Вопрос. Как изменяется (и почему) сила ортофосфорной кислоты на разных стадиях диссоциации? В случае затруднений см. Самоучитель 2—1, гл. 7.3.

Сила электролитов при переходе от первой стадии диссоциации ко второй уменьшается в 10 000 раз. Это легко объяснить, поскольку уже на первой стадии образуется катион, от которого приходится «отрывать» катион водорода на второй стадии, т. е. преодолевать электростатические силы притяжения. Поэтому дигидрофосфаты являются солями сильной кислоты,

гидролизу не подвергаются, а за счёт диссоциации аниона образуют кислую среду.

Задание 6.17. Составьте уравнения, которые подтверждают эти утверждения.

Гидрофосфаты и фосфаты как соли слабых кислот гидролизу подвергаются, но степень гидролиза фосфатов многократно выше, так как это соли *очень слабого* электролита.

 ${\it Taблицa} \ 6$ Константы диссоциации некоторых солей 18

Электролит	HAn	An-	Константа диссоциации
Сероводородная (2-я стадия)	HS-	S ²⁻	$1,1\cdot 10^{-12}$
Ортофосфорная (3-я стадия)	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$2,2\cdot 10^{-13}$
Вода	H ₂ O	OH-	1,8 · 10 ⁻¹⁶

Вопрос. Какую реакцию среды будут иметь гидрофосфат и фосфат калия?

Кислые и средние соли имеют разную растворимость. Так, если большинство фосфатов нерастворимы в воде, кислые фосфаты имеют большую растворимость. Поэтому, поскольку некоторые фосфаты используются в качестве удобрений, их всасываемость

 $^{^{18}}$ Чем меньше константа диссоциации, тем слабее кислота.

усиливается в кислых почвах, так как без предварительного растворения невозможно усвоение питательных веществ.

Поэтому в качестве удобрений используют гидрофосфат кальция (*преципитат*), дигидрофосфат кальция (*двойной суперфосфат*), дигидрофосфат аммония (*диаммофос*).

Задание 6.18. Составьте формулы этих соединений и определите реакцию среды в их растворах.

Прочие фосфаты используются в сочетании с кислотами или в кислых почвах. Так, суперфосфат получают обработкой фосфоритной муки серной кислотой:

$$Ca_{3}(PO_{4})_{2} + H_{2}SO_{4} \rightarrow CaSO_{4} + Ca(H_{2}PO_{4})_{2}$$

Поскольку многие фосфаты нерастворимы, ортофосфорная кислота не реагирует со многими металлами и соответствующими им оксидами и гидроксидами. Точнее, реакция начинается, и твёрдое вещество (металл, оксид или гидроксид) покрывается слоем нерастворимого фосфата. Контакт между реактивами исчезает, и реакция прекращается. Поэтому фосфорная кислота входит в состав средств, которые защищают металлы от коррозии.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-11.

Йод нагрели с избытком фосфора. Продукт реакции обработали небольшим количеством воды при нагревании, при этом выделился бесцветный газ с резким запахом, который взаимодействует с раствором нитрата серебра. Оставшийся раствор добавили

в раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. Раствор обесцветился. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

1. Йод с фосфором реагирует так же, как хлор:

$$P + I_2 \rightarrow PI_3$$

2. Полученный иодид гидролизуется водой (степени окисления не меняются!):

$$PI_3 + H_2O \rightarrow HI\uparrow + H_3PO_3$$

- 3. Бесцветный газ с резким запахом **HI** взаимодействует с раствором нитрата серебра.
- 4. Фосфористая кислота окисляется до фосфорной кислоты, а перманганат калия в кислой среде восстанавливается до Mn(+2):

$$H_{3}PO_{3} + KMnO_{4} + H_{2}SO_{4} \rightarrow$$

 $\rightarrow H_{3}PO_{4} + K_{2}SO_{4} + MnSO_{4} + H_{2}O$

Коэффициенты в уравнении расставьте сами.

6.10. Фосфор в природе. Значение и применение

Поскольку фосфор химически активен, в природе встречаются только нерастворимые соединения фосфора, в основном фосфаты. Они составляют основу таких минералов, как *апатиты* и фосфориты. Основу фосфоритов составляет фосфат кальция, а в состав апатитов кроме него входят хлориды и фториды кальция.

Аналогичный состав имеют наши кости (фосфориты) и зубы (фторапатиты). В теле взрослого человека до 1,5 кг этого химического элемента. Таким образом, фосфор — биогенный элемент. Биологические функции фосфора разнообразны.

- *Во-первых*, атомы фосфора входят в состав ДНК и РНК (нуклеиновых кислот), которые хранят и воспроизводят генетическую информацию.
- *Во-вторых*, атомы фосфора входят в состав **АТФ** (аденозин**трифосфорной** кислоты) и **АДФ**, при гидролизе которых выделяется аккумулированная в этих молекулах энергия.

Вопрос. Какая фосфорная кислота составляет основу АДФ?

B-третьих, постоянное значение pH внутриклеточной жидкости поддерживает так называемый «фосфатный буфер». Буферные смеси состоят из веществ, одно из которых связывает ионы H^+ , а другое — OH^- . В состав фосфатного буфера входят гидрофосфат и дигидрофосфат калия или натрия.

Вопрос. Какое из этих соединений связывает ион H^+ , а какое — OH^- ? Составить уравнения соответствующих реакций в ионном виде.

В результате этих процессов pH исходного раствора остаётся постоянным.

Фосфор в чистом виде получают при нагревании измельчённых фосфоритов с песком и коксом:

$$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \Rightarrow P + CO + CaSiO_3$$

Полученный фосфор используется при изготовлении спичек и пиротехнических составов, ядохимикатов, СМС (синтетических моющих средств) и многого другого.

Подведём итог изучения материала главы 6, для чего рассмотрим задание ЕГЭ 31–12.

Фосфин пропустили через горячий раствор концентрированной азотной кислоты. Продукты реакции нейтрализовали негашёной известью, выпавший осадок отделили, смешали с коксом, оксидом кремния и прокалили. Продукт реакции, который светится в темноте, нагрели в растворе едкого натра. Составить уравнения четырёх реакций.

Решение.

1. Фосфин легко окисляется азотной кислотой до фосфорной кислоты:

$$PH_3 + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO_2 + H_2O$$

2—3. В результате реакции нейтрализации получили фосфат кальция, который был превращён в фосфор:

$$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \Rightarrow P + CO + CaSiO_3$$

4. А теперь происходит рассмотренный в гл. 6.8 процесс. Обратим внимание на то, как ставить коэффициенты в реакциях диспропорционирования. Формулу вещества, которое светится в темноте, обозначим P_4 .

Коэффициенты электронного баланса показывают, что атомы фосфора превращаются:

$$0 +5 -3$$

? P \rightarrow 3P + 5P,

т. е. в процессе участвовало 8 атомов Р, или 2Р .:

$$0 +5 -3$$

$$2P_4 \rightarrow 3P + 5P$$

А теперь поставьте эти коэффициенты в вышеприведенную схему.

6.11. Задачи на установление формулы вещества

ЗАДАЧА 1. Массовая доля кислорода в натриевой соли одноосновной кислоты неизвестного металла равна **23,4**%. Установить формулу этой соли.

Решение. В Самоучителе 1, с. 10 показано, что кислотные свойства могут проявлять оксиды металлов с валентностью IV и выше.

Там же показано, что соответствующие кислоты образуются в результате соединения данного оксида с волой:

$$MeO_2 \rightarrow H_2MeO_3$$

 $Me_2O_5 \rightarrow HMeO_3$
 $MeO_3 \rightarrow H_2MeO_4$
 $Me_3O_7 \rightarrow HMeO_4$

Здесь только две кислоты являются одноосновными. Пусть валентность металла равна 5, тогда формула натриевой соли такова:

$$Me_2O_5 \rightarrow HMeO_3 \rightarrow NaMeO_3$$

$$\omega(O) = \frac{n \cdot M(O)}{M(NaMeO_3)}$$

или

$$0,234 = \frac{3 \cdot 16}{23 + x + 48} \,.$$

Решая полученное уравнение, получаем:

$$0.234 (71 + x) = 48$$

$$16,614 + 0,234x = 48$$

х = 134 → но металла с такой молярной массой нет.

Задание. Решите по аналогии эту задачу, предположив, что валентность металла равна VII.

ЗАДАЧА 2. Массовая доля фосфора в оксиде равна **43,66** %. Установить формулу этого оксида.

Решение. Отношение числа атомов **n** элементов в данном веществе равно:

$$\mathbf{n}_{1}:\mathbf{n}_{2} = \frac{\dot{\omega}(\boldsymbol{\Theta}_{1})}{\mathbf{M}(\boldsymbol{\Theta}_{1})}: \frac{\dot{\omega}(\boldsymbol{\Theta}_{2})}{\mathbf{M}(\boldsymbol{\Theta}_{2})}.$$

Согласно этой формуле, нам нужно найти $\dot{\omega}(O)$ в этом оксиле:

$$\dot{\omega}(O) = 1 - 0.4366 = 0.5634 (56.34\%)$$

Подставим все данные в формулу:

$$\mathbf{n_1} : \mathbf{n_2} : \dots = \frac{\dot{\omega}(P)}{\mathbf{M}(P)} : \frac{\dot{\omega}(O)}{\mathbf{M}(O)} = \frac{43,66}{31} = \frac{56,34}{16} = 1,41 : 3,52.$$

Полученные величины (они должны содержать две значащие цифры после запятой) разделим на *наи-меньшее* число:

$$\mathbf{n}_1 : \mathbf{n}_2 = \frac{1,41}{1,41} : \frac{3,52}{1,41} = 1 : 2,5$$

Поскольку число атомов не может быть дробным, обе величины умножим на 2:

$$n(P): n(O) = 2:5$$

Oтвет. Искомая формула — P,O_5

Аналогично решаются все задачи, в которых дан элементный состав вещества, независимо от числа элементов.

Если в задаче не указано, какой элемент входит в состав оксида, но указана его валентность, задача упрощается.

ЗАДАЧА 3. Массовая доля трёхвалентного элемента в оксиде равна **70**%. Установить формулу этого оксида.

Pешение. Формула оксида $\mathbf{9}_{2}\mathbf{O}_{3}$:

$$\mathbf{9}_{2}\mathbf{O}_{3}$$
 $\mathbf{2}$ атома $\mathbf{9} \Rightarrow \mathbf{m} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{M} = \mathbf{2} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{70}\%$ $\mathbf{3}$ атома $\mathbf{O} \Rightarrow \mathbf{m} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{M} = \mathbf{3} \cdot \mathbf{16} - \mathbf{30}\%$

Из выделенной **жирным** шрифтом пропорции получаем:

$$2x = 48 \cdot 70 : 30 \Rightarrow x = 56.$$

Это железо.

Ответ: формула оксида $\mathbf{Fe}_{2}\mathbf{O}_{3}$.

ЗАДАЧА 4. При разложении 49 г неизвестного вещества выделилось **13,44** л кислорода и осталось твёрдое вещество, содержащее **52,35** % К и **47,65** % Сl. Установить формулу исходного вещества.

Решение. Судя по составу продуктов реакции, исходное вещество содержит атомы K, Cl и O. Определим сначала состав твёрдого вещества (см. задачу 2):

$$\mathbf{n(K)} : \mathbf{n(Cl)} = \frac{\dot{\omega}(K)}{\mathbf{M(K)}} : \frac{\dot{\omega}(Cl)}{\mathbf{M(Cl)}} = \frac{52,35}{39} : \frac{47,65}{35,5} =$$
= 1,34 : 1,34 = 1 : 1

Таким образом, состав твёрдого вещества — **KCl**. Схема разложения исходного вещества:

49 Γ 13,44 π (**19,2** Γ)

$$K_x Cl_x O_y \Rightarrow x KCl + O_2$$

Для того чтобы применить закон сохранения массы вещества, определим количество вещества и массу кислорода.

$$\nu(O_2) = 13,44 : 22,4 = 0,6$$
 моль;

$$m(O_2) = 0.6 \cdot 32 = 19.2 \Gamma$$

$$m(KCI) = 49 - 19.2 = 29.8 \text{ r},$$

$$\nu(KCI) = 29.8 : 74.5 = 0.4$$
 моль

Определим количество вещества атомов элементов:

$$\nu(KCl) = 0.4 \text{ моль} \rightarrow \nu(K) = \nu(Cl) = 0.4 \text{ моль}$$

 $\nu(\mathbf{O}_2) = 0,6$ моль $\rightarrow \nu(\mathbf{O}) = 1,2$ моль, поскольку 1 *молекула* кислорода (1 моль) содержит *два атома* (2 моль) этого элемента.

Теперь определим соотношение атомов элементов в исходном веществе, которое равно молярному соотношению элементов в этом веществе:

$$v(K) : v(Cl) : v(O) = n(K) : n(Cl) : n(O) =$$

= 0,4 : 0,4 : 1,2 = 1 : 1 : 3

Ответ. Исходное вещество КСЮ,

ВЫВОДЫ по главе 6

Азот — это элемент жизни, поскольку он входит в состав любого живого организма в виде *белков*, *ну-клеиновых кислот*.

С другой стороны, газ азот обладает инертными свойствами, с трудом вступает в химические реакции, составляет основу атмосферы Земли.

Фосфор совместно с азотом входит в состав ДНК, РНК, АТФ. Фосфор, особенно белый, — весьма активное вещество. Многочисленные соединения фосфора незаменимы в быту и в качестве удобрений.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 6

- **1.** Чем объясняется и как подтверждается инертность газообразного азота?
- 2. Какое соединение называли «летучей» щёлочью? Почему? Составьте уравнение реакции этого вещества с водой и серной кислотой. Назовите полученные вещества.
- 3. Какие особенности и *почем*у имеют соли аммония? Ответ подтвердите, составив уравнения следующих реакций:
 - a) $(NH_4)_2SO_4 + NaOH \rightarrow$
 - б) $K_2SO_4 + NaOH \rightarrow$
 - в) NH_4Cl → (разложение)
 - г) NaCl → (разложение)
 - д) NH₄NO₃ + H₂O →
 - e) NaNO₃ + $H_2O \rightarrow$

Почему некоторые из этих реакций не идут?

- 4. Аммиак, полученный в лаборатории, пропустили в воду, к которой был добавлен фенолфталечн. Какую окраску приобрёл раствор? Почему? Как изменится окраска этого раствора при нагревании? При добавлении хлорида аммония? Почему? Ответ подтвердить уравнениями реакций, в том числе получения аммиака.
- 5. Чему равна валентность и степень окисления атома азота в соединениях: азот, аммиак, азотная кислота, хлорид аммония? Укажите типы химических связей.

- **6.** Что образуется при прокаливании следующих солей: хлорид аммония, нитрат аммония, нитрат аммония, нитрат аммония, нитрат цинка?
- 7. Какие вещества образуются при нагревании смеси нитрата калия и хлорида аммония?
- **8.** Почему не выделяется водород при взаимодействии азотной кислоты с металлами?
- **9.** Закончить уравнения реакций и уравнять их методом электронного баланса:

$$Mg + HNO_3 \rightarrow ...$$
 разб. $Mg + HNO_3 \rightarrow ...$ конц. $Fe + HNO_3 \rightarrow Fe^{+3}... + ...$ разб.

- **10.** Укажите два способа, при помощи которых можно различить растворы фосфата калия, сульфата аммония и нитрата натрия.
- **11.** Что такое аллотропия? Приведите примеры на примере фосфора.
- **12.** Почему белый фосфор ядовит, а красный безвреден? Почему и как отличается их реакционная способность?
- 13. Осуществить превращения:
 - а) азот → аммиак → хлорид аммония → гидроксид аммония → нитрат аммония → аммиак → азот;
 - 6) $H_1 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow NO_3$;

- в) фосфор → фосфид магния → фосфин → оксид фосфора → дигидрофосфат калия;
- г) фосфат кальция \rightarrow фосфор \rightarrow ... \rightarrow фосфат кальция \rightarrow преципитат.
- **14.** Какое значение pH имеют растворы фосфата натрия? дигидрофосфата натрия? фосфата аммония? Почему?
- 15. 2 г сплава меди и алюминия обработали раствором щёлочи. Твёрдый остаток полностью растворили в разбавленной азотной кислоте. Полученный раствор упа́рили и прокалили, получив 0,8 г вещества. Определить состав сплава и объём щёлочи, плотность которой 1,22 г/мл.
- 16. Оксид неметалла (V), содержащего 56,3% кислорода, растворили в 100 мл воды. Определить массовую долю вещества в этом растворе, если исходный оксид был получен из 3,1 г неметалла.
- 17. К 500 г 2%-ного раствора фосфорной кислоты добавили 9,6 г оксида калия. Вычислить, какой объём жидкой воды нужно выпарить из полученного раствора, если массовая доля растворённого вещества в нём стала равной 5%.
- 18. При растворении 3 г сплава меди и серебра в разбавленной азотной кислоте получено 7,34 г смеси нитратов. Определить процентный состав смеси и объём газов, образовавшихся при прокаливании полученных солей.
- **19. 3,36** л аммиака пропустили в очень разбавленный раствор азотной кислоты. Раствор выпарили, а к полученной соли добавили **80** г **10%**-ного раствора едкого натра и нагрели. Раствор снова

- выпарили, а полученную соль прокалили. Определить массу полученного продукта.
- **20.** К **200** г **4,9%**-ного раствора фосфорной кислоты добавили **56** г **24%**-ного раствора гидроксида калия. Рассчитать массовые доли веществ в полученном растворе.
- **21.** Кристаллогидрат нитрата железа (II) с массовой долей кислорода **70,2**% подвергли дегидратации, а затем термической диссоциации. При этом получили **4,6** г оксида азота (IV). Определить массу и состав кристаллогидрата.
- 22. При взаимодействии фосфорной кислоты с КОН получили 2,08 г соли с ω(K) = 44,83%. Найти массу КОН, которая участвует в реакции. Определить значение рН в растворе этой соли.
- 23. Вещества, полученные при нагревании смеси Ca и P, растворили в соляной кислоте. При этом выделилось 28 л газа. Этот газ сожгли в избытке воздуха. Полученный оксид фосфора прореагировал со щёлочью с образованием 142 г гидрофосфата натрия. Определить состав исходной смеси.
- **24. 7,1** г оксида пятивалентного элемента, содержащего **43,7** % его, растворили в **49** г **10**%-ного раствора соответствующей кислоты. Чему равна массовая доля этой кислоты в полученном растворе? Какой объём **40**%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,4$ г/мл) требуется для нейтрализации **50** г полученного раствора?
- **25.** При растворении **260** г металла в очень разбавленной азотной кислоте образуется нитрат этого

металла и соль **X**, применяемая в качестве удобрения. При нагревании **X** с гашёной известью выделяется газ **A**, который с ортофосфорной кислотой образует **66** г гидрофосфата. Определить металл.

- 26. При нагревании 7,95 г смеси нитратов цинка и калия была получена смесь газов, которая пропущена в 200 мл воды. При этом 0,672 л (н. у.) газов не поглотилось. Определить состав исходной смеси и массовые доли веществ в полученном растворе (считать его плотность равной 1).
- 27. Газ, полученный при разложении 425 г нитрата натрия, смешали с газом, полученным при действии избытка гидроксида натрия на 40,5 г алюминия. Смесь газов взорвали. Чему равен объём полученного вещества при н. у.?
- 28. Прокалили смесь двух нитратов одновалентных металлов, общий объём выделившихся газов равен 8,96 л. При обработке твёрдого остатка водой часть его растворилась. Нерастворимое в воде вещество растворяется в концентрированной азотной кислоте с выделением 4,48 л бурого газа. Нитраты каких металлов были взяты, если масса одного из нитратов 34 г, а другого 20,2 г?
- 29. При взаимодействии смеси железных и медных опилок с разбавленной серной кислотой выделилось 0,816 л газа. При обработке того же количества той же смеси концентрированной азотной кислотой получили соль, при термическом разложении которой выделилось 2,24 л газа. Рассчитать состав смеси (в масс.%).

Задания ЕГЭ

- **30.** Валентность (IV) и степень окисления —3 проявляет азот в соединении:
 - 1) $N_{2}H_{4}$
 - 2) NH₃
 - 3) NH₄Cl
 - 4) NO,
- **31.** Валентность (IV) имеет атом азота в соединении:
 - 1) NO
 - 2) N₂O
 - 3) KNO,
 - 4) KNO,
- 32. Верны ли следующие суждения о фосфоре:
 - 1) белый фосфор ядовит и даёт трудно заживающие ожоги;
 - фосфор необходимый элемент для нашего организма;
 - фосфор, предварительно подожжённый на воздухе, сгорает в кислороде ярким пламенем;
 - 4) красный фосфор взаимодействует с активными металлами?
- 33. В каком из растворов с одинаковой молярной концентрацией содержание фосфат-ионов наибольшее:
 - 1) NaH₂PO₄
 - 2) Na₂HPO₄
 - 3) H₃PO₄
 - 4) Na₃PO₄

- **34.** Газ выделяется при обработке как кислотой, так и щёлочью:
 - 1) NaHCO,
 - 2) NH₄Cl
 - 3) NH₄HCO₃
 - 4) Na₂S
- **35.** Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$\begin{array}{l} {\rm AlP + HNO_3(конц.)} \Rightarrow {\rm H_3PO_4 + ... + ... + H_2O} \\ {\rm NH_3 + KMnO_4 + ... } \Rightarrow {\rm ... + K_2MnO_4 + H_2O} \\ {\rm KMnO_4 + ... } \Rightarrow {\rm ... + N_2 + MnO_2 + KOH} \\ {\rm P + HClO_3 + ... } \Rightarrow {\rm ... + HCl} \\ {\rm NO_2 + P_2O_3 + ... } \Rightarrow {\rm NO + KH_2PO_4 + ...} \\ {\rm Определить \, окислитель \, u \, восстановитель.} \end{array}$$

- 36. Образование соли аммония возможно в реакции:
 - 1) Mg + HNO₃(разб.) →
 - 2) Fe + HNO₃(конц.) →
 - 3) Cu + HNO₃(разб.) →
 - 4) Zn + HNO₃(конц.) →
- 37. В системе превращений $NO \rightarrow X \rightarrow NaNO_3$ веществом X является
 - 1) N₂O₅
 - 2) N₂O
 - 3) NaNO,
 - 4) NO₂
- **38.** В схеме превращений $\mathbf{Cu} \to \mathbf{X_1} \to \mathbf{X_2} \to \mathbf{Cu}$ веществами $\mathbf{X_1}$ и $\mathbf{X_2}$ являются соответственно:
 - 1) CuO и Cu(OH)₂
 - 2) Cu(NO₃)₂ и CuO

- 3) Cu(OH), и CuO
- 4) Cu₃(PO₄)₂ и Cu(OH)₂
- 39. Для осуществления превращений по схеме

$$P_2O_5 \rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$$

нужно последовательно использовать:

- водород, гидроксид кальция, соляную кислоту;
- 2) водород, азотную кислоту, кальций;
- 3) воду, гидроксид кальция, серную кислоту;
- 4) гидроксид кальция, воду, оксид кальция.
- **40.** Установить соответствие между схемой реакции и формулой недостающего в ней вещества:

Схема реакции

Формула вещества

- A) $P + HNO_3(конц.) \rightarrow H_3PO_4 + ... + ...$
- 1) NO
- B) Ca + HNO₃(pa36.) \rightarrow \rightarrow Ca(NO₃)₂ + ... + ...
- 2) NO,
- B) Ca + HNO_3 (конц.) \rightarrow
 - \rightarrow Ca(NO₂)₂ + ... + ...
- 3) N₂O
- Г) Cu + HNO₃(разб.) →
 - $\rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + ... + ...$
- 4) N₂O₅
- **41.** Установить соответствие между названием соли и реакцией среды её водного раствора:

Название соли

Среда раствора

А) гидрокарбонат калия;

1) нейтральная;

Б) гидрофосфат калия;

2) щелочная;

В) ортофосфат цезия;

3) кислая.

Г) дигидрофосфат натрия.

42. Установить соответствие между формулой и реагентами, с каждым из которых он может реагировать:

 Формула вещества
 Реагенты

 A) Ca₃(PO₄)₂
 1) H₂SO₄, O₂, H₂O

 Б) PH₃
 2) H₂O, CaO, Ba(OH)₂

 B) P₂O₅
 3) Mg(OH)₂, H₂SiO₃, AgCl

 Г) NaH₂PO₄
 4) NaOH, O₂, H₂O

 5) H₂SO₄, C, SiO₂

- 43. Раствор, полученный при взаимодействии меди с концентрированной азотной кислотой, выпарили и остаток прокалили. Газообразные продукты реакции разложения были полностью поглощены водой, а над твёрдым веществом пропустили водород. Составить уравнения описанных реакций.
- 44. Магний растворили в разбавленной азотной кислоте, выделение газа не наблюдалось. Полученный раствор обработали при нагревании избытком раствора КОН. Выделившийся газ сожгли в кислороде. Составить уравнения описанных реакций.
- **45.** Красный фосфор сожгли в атмосфере хлора. Продукт реакции обработали избытком воды и в раствор добавили порошок цинка. Выделяющийся газ пропустили над нагретой пластин-

- кой окисленной меди. Составить уравнения описанных реакций.
- 46. Фосфат кальция прокалили с коксом в присутствии речного песка. Полученное простое вещество прореагировало с избытком хлора. Продукт реакции растворили в избытке КОН. В полученный раствор добавили известковую воду. Составить уравнения описанных реакций.
- **47.** Хлорид фосфора (V) внесли в избыток раствора Ва(OH)₂. Выпавший осадок X прокалили с углём и песком. В результате получили газ Y. Составить уравнения реакций, назвать X и Y.
- **48.** При прокаливании нитрата алюминия часть вещества разложилась и выделилось **6,72** л газа. Твёрдый остаток массой **25,38** г растворили в минимально возможном количестве **20**%-ного раствора КОН. Определить массовую долю нитрата калия в полученном растворе.
- **49.** Какой объём 21,75%-ного раствора аммиака ($\rho = 0,92 \text{ г/мл}$) необходимо добавить к **300** мл 60,3%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,373 \text{ г/мл}$), чтобы массовая доля кислоты уменьшилась в 3 раза?
- **50.** Медный стержень массой **140,8** г выдержали в растворе нитрата серебра, после чего его масса составила **171,2** г. Рассчитать объём **32**%-ной азотной кислоты (пл. **1,2** г/мл), потраченный на растворение обработанного стержня.

- **51.** Какую массу фосфора необходимо сжечь в кислороде, чтобы, растворив полученный оксид в **1000** г раствора **50%**-ной ортофосфорной кислоты, получить **5%**-ный раствор этой кислоты?
- **52. 6,4** г меди обработали **100** мл 30%-ной азотной кислоты (ρ = **1,153** г/мл). Образовавшаяся смесь полностью реагирует с **200** г раствора едкого натра. Установить массовую долю щёлочи в использованном растворе.
- 53. 4,12 г хлорида фосфора (V) гидролизовали избытком горячей воды. Какой объём 10%-ного раствора гидроксида калия с плотностью 1,07 г/мл необходим для полной нейтрализации полученного раствора?
- **54.** На **21,6** г серебра подействовали **600** г **68**%-ного раствора азотной кислоты. Полученный газ пропустили через **300** г **10**%-ного раствора едкого натра. Рассчитать массовые доли веществ в полученном растворе.
- 55. 17 г нитрита калия внесли при нагревании в 270 г 12%-ного раствора бромида аммония. Какой объём (н. у.) азота выделится при этом и какова массовая доля бромида аммония в полученном растворе?
- **56.** Рассчитать массовую долю нитрата калия в растворе, полученном при растворении в **500** г **10%**ного раствора КОН всего оксида азота, который был получен при разложении **33,1** г нитрата свинца (II).

57. В 120 г 18%-ной ортофосфорной кислоты растворили 5,68 г оксида фосфора (V), полученный раствор прокипятили. Какая соль и в каком количестве образуется, если к полученному раствору добавить 70 г едкого натра?

Глава 7. р-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ. КИСЛОРОД И СЕРА

7.1. Обзор р-элементов VI группы

р-Элементы образуют *главную* подгруппу VI группы. Это кислород, сера, селен, теллур и полоний.

Задание 7.1. Составьте краткую электронную формулу распределения валентных электронов этих элементов.

Распределение валентных электронов этих элементов можно отразить общей формулой:

Поэтому для всех р-элементов этой группы, кроме кислорода, характерна высшая степень окисления +6. Низшую степень окисления —2 проявляют все элементы, включая полоний, хотя для него более характерны металлические свойства. Эту степень окисления р-элементы шестой группы (кроме кислорода) проявляют в веществах, которые имеют свойства солей. Поэтому элементы главной подгруппы шестой группы назывались халькогены. Это название не прижилось, поскольку для полония с этой степенью окисления соли не характерны, а кислород со степенью окисления —2 солей не образует вообще (бинарные соединения кислорода со степенью окисления — 2 называются оксиды).

В этой главе будут рассмотрены свойства кислорода и серы. Это — неметаллы, причём неметаллические свойства кислорода выражены особенно ярко: электроотрицательность этого атома уступает только фтору.

Рассмотрим свойства кислорода и серы подробнее.

7.2. Кислород в природе. Значение кислорода

Кислород — самый распространённый химический элемент нашей планеты: более половины атомов земной коры приходится на кислород, что составляет 47% по массе. Кислород составляет около 20,95% нашей атмосферы (по объёму). И наконец, 88,8% массы гидросферы также составляет кислород, а вода занимает до 3/4 поверхности нашей планеты.

Химический элемент *кислород* входит в состав *всех* живых организмов, поскольку является составной частью основных органических веществ: белков, жиров, углеводов. В целом химический элемент кислород составляет 50...85% от массы животных и растений.

Таким образом, кислород на нашей планете преобладает над всеми другими химическими элементами Периодической системы. Его роль в живой и неживой природе уникальна: под действием кислорода происходят процессы *окисления*, в ходе которых преобразуются и минералы, и останки живых существ.

Быстрое окисление — *горение* — позволяет получать тепловую энергию, поскольку в процессах горения выделяется свет и тепло. Гореть в кислороде могут и неорганические, и органические вещества. При окислении компонентов пищи (белков, жиров,

углеводов) в нашем организме тоже вырабатывается тепло и энергия, необходимая для жизни.

Углеводы образуются в зелёных частях растений под действием солнечных лучей в ходе фотосинтеза:

$$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$$

глюкоза

Полученная глюкоза является уникальным клеточным топливом всех живых организмов и расходуется в ходе дыхания:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Эти процессы взаимообратные: кислород, который выделяется в ходе фотосинтеза, расходуется на дыхание живых существ. Так на нашей планете осуществляется круговорот кислорода (водорода, углерода).

Основными источниками кислорода служат зелёные обитатели Мирового океана. Если бы фотосинтез прекратился, обитатели Земли израсходовали бы весь накопленный кислород за 2000 лет.

Следует заметить, что кислород — это наш необходимый и незаменимый... враг. Дело в том, что на планете нет ни одного живого существа, которое могло бы длительное время прожить в атмосфере, содержащей более 21% кислорода: окислители (а кислород — сильнейший окислитель!) разрушают клеточные мембраны. Одноклеточные организмы (микроорганизмы) погибают. Поэтому некоторые окислители применяются для дезинфекции. Многоклеточные организмы тоже могут пострадать, например, у человека окислительное разрушение клеточных мембран приводит к преждевременному старению, развитию некоторых заболеваний. Поэтому организм выраба-

тывает антиоксиданты — вещества, препятствующие окислительному разрушению клеток. K антиоксидантам относятся некоторые витамины: витамин A, витамин C.

7.3. Аллотропия кислорода. Озон

Кислород имеет две аллотропные модификации. Одна — молекулярный кислород \mathbf{O}_2 , свойства которого будут описаны ниже. Вторая — *озон* \mathbf{O}_3 — отличается от кислорода составом молекул.

Озон образуется из кислорода под действием электрических разрядов или ультрафиолетового излучения. Поэтому он образуется в верхних слоях атмосферы, в воздухе во время грозы, в медицинских учреждениях под действием специальных ламп, источников УФ-лучей:

$$30, \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} 20,$$

Озон более сильный окислитель, чем кислород, и поэтому *сильно ядовитый* газ. Озон окисляет все металлы, кроме золота, платины и иридия. Так, серебро окисляется озоном до двухвалентного состояния:

$$Ag + O_3 \rightarrow AgO + O_2$$

Многие органические соединения в атмосфере озона воспламеняются.

Вопрос. Для чего в медицинских учреждениях включают источники УФ-лучей (кварцевые лампы)?

Озон — идеальное средство для дезинфекции, поэтому озоном дезинфицируют воздух, воду, предметы. Именно это целительное свойство озона мы испытываем на себе после грозы. Но если доля озона в воздухе больше чем 10^{-6} — он становится опасным.

Озон верхних слоёв (озоновый слой) атмосферы является защитником живых существ на нашей планете. Дело в том, что, образуясь под действием УФ-лучей, озон поглощает эти, смертельные для всего живого, лучи. Если бы УФ-лучи и другое жёсткое космическое излучение дошли до поверхности Земли, они убили бы всё живое. Озоновый слой спасает нас, когда находится вверху, но, образуясь внизу, например в автомобильных пробках, он вызывает сильнейшее раздражение верхних дыхательных путей, вплоть ло отёка лёгких.

7.4. Строение атома и свойства кислорода. Пероксиды

В Периодической системе Менделеева кислород имеет порядковый номер 8 и находится в VI группе второго периода. Поэтому строение атома кислорода следующее:

Имея на внешнем уровне 6 электронов, кислород является типичным неметаллом, т. е. присоединяет $\partial 6a$ электрона до завершения внешнего уровня:

$$O \dots 2s^2 2p^4 \xrightarrow{+2e^-} O \dots 2s^2 2p^6$$

Поэтому кислород в большинстве своих соединений проявляет валентность **II** и степень окисления —2. Исключениями являются оксид фтора и пероксиды.

Пероксиды — это вещества, содержащие цепочку атомов кислорода: -O-O-.

Пероксиды, как правило, неустойчивые вещества, обычно проявляющие свойства окислителя. Самый известный пероксид — «перекись водорода» $\mathbf{H_2O_2}$. Это бесцветная вязкая жидкость, при хранении медленно разлагается:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$$

Разложение ускоряют некоторые металлы (Cu, Mn, Fe, Pt) или их катионы, а также нагревание, электрический разряд.

Перекись водорода проявляет очень слабые кислотные свойства, например может реагировать со щелочами, образуя пероксиды металлов¹⁹:

$$Ba(OH)$$
, + H,O, \rightarrow BaO , + H,O

Имея промежуточную степень окисления атома кислорода, перекись водорода может быть и окислителем, и восстановителем:

$$KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O_4$$

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$

 $\rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + O_2 + H_2O$

¹⁹ Про пероксиды см. также в главе 2.3.

Задание 7.2. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса, определите, какими свойствами обладает в каждом случае пероксид водорода.

В качестве окислителя перекись водорода используется для дезинфекции ран и как отбеливатель.

Принимая электроны, атомы кислорода O_2 проявляют свойства окислителя. В этом качестве кислород является обязательным участником горения простых и сложных вешеств.

Горение — окисление простых и сложных веществ, которое сопровождается выделением света и теплоты. В атмосфере кислорода горят или окисляются почти все металлы (кроме благородных) и неметаллы (кроме галогенов). При этом образуются оксиды:

$$P + O_2 \rightarrow P_2O_5$$

$$\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$$

При горении в кислороде сложных веществ образуются оксиды химических элементов, входящих в состав исходного вещества. Только азот и галогены выделяются в виде простых веществ:

$$FeS_2 + O_2 \Rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

$$CH_4 + O_2 \Rightarrow CO_2 + H_2O$$

$$NH_3 + O_2 \Rightarrow N_2 + H_2O$$

Вторая из этих реакций используется как источник тепла и энергии в быту и промышленности, так как

метан $\mathbf{CH_4}$ входит в состав природного газа, составляя его основу. Аналогичные процессы происходят при горении всех видов топлива.

Медленное окисление является причиной коррозии металлов, поэтому металлы почти не встречаются в самородном виде. В результате коррозии теряется до 1,5% металлов, извлечённых человеком из недр Земли.

Кислород позволяет интенсифицировать многие промышленные и биологические процессы. В больших количествах кислород получают из воздуха, а также электролизом воды (как и водород).

Вопрос. Растворы каких веществ можно использовать для получения кислорода?

В небольших количествах его можно получить разложением сложных веществ:

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O$$
 пероксид водорода

$${
m KMnO_4}$$
 $ightarrow$ ${
m O_2}$ + ${
m K_2MnO_4}$ + ${
m MnO_2}$ перманганат калия

$$KClO_3 \rightarrow O_2 + KCl$$
 Бертолетова соль

Последняя реакция происходит при нагревании в присутствии диоксида марганца в качестве катали-

затора. В отсутствие катализатора возможно разложение по иной схеме:

$$KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$$

Задание 7.3. Расставьте коэффициенты в приведённых здесь схемах реакций.

Всё написанное выше позволяет сказать, что кислород играет главную роль на нашей планете.

7.5. Сера в природе

С этим элементом человечество знакомо с глубокой древности. Это «начало начал» древнейших философов и алхимиков, элемент, окутанный мистикой и тайнами. В трудах алхимиков он считался наиболее совершенным выразителем одного из главных «начал» природы — «горючести».

Первые сведения об этом элементе дали цивилизованному миру восточные страны. Он был известен ещё в древнем Египте: сохранившиеся пирамиды повествуют нам об использовании серы для изготовления красок и косметических средств ещё во II тысячелетии до новой эры.

Страницы китайских рукописей впервые известили мир о приготовлении **пороха**, в состав которого входила сера.

По содержанию в природе — весьма распространённый элемент (в земной коре содержится ~0,03%). Встречается в небольших количествах в свободном виде — самородная сера, но большая часть находится в составе соединений: сульфидов (например,

PbS — свинцовый блеск, ZnS — сфалерит) и *сульфатов* (CaSO₄ · 2 $\rm H_2O$ — гипс, MgSO₄ — горькая морская соль). Многие сульфиды являются ценными металлическими рудами, например пирит (серный колчедан) FeS₂.

Соединения серы обычно присутствуют в воде некоторых минеральных источников. Кроме того, атом серы входит в состав *любого* белка, поэтому она содержится в живых организмах растений, животных и человека. В белках атомы серы образуют прочные дисульфидные связи —S—S—, которые определяют пространственное строение и свойства белков. Тело взрослого человека содержит до 140 г серы, которая входит в состав волос, ногтей, нервной ткани и хрящей. При недостатке серы в организме наблюдается хрупкость костей и выпадение волос.

Кроме того, она входит в состав некоторых гормонов и витаминов, участвует в окислительно-восстановительных и ферментативных процессах обмена веществ в организме. Она помогает печени в выведении шлаков, необходима для образования тканей, улучшает состояние крови, способствует работе мозга, обладает антиаллергическими свойствами.

Соединения серы образуются при разложении (*гниении*) белковых веществ (запах сероводорода H_2S), при их сжигании (появляется запах жжёной резины). Сера входит в состав всех видов топлива — угля, нефти, газа, поскольку эти виды топлива имеют органическое (биогенное) происхождение.

Имя этому элементу дал древний индийский язык: «сира» (или **сера**) на санскрите означает «жёлтый», поскольку сера привлекла к себе человека своим внешним видом: это жёлтые красивые кристаллы.

Для серы тоже возможна аллотропия. Основной, наиболее устойчивой модификацией является *ромбическая сера*. Её кристаллы при нагревании превраща-

ются в *моноклинную серу*. Эти аллотропные модификации отличаются только формой кристаллов. Если расплав серы вылить в холодную воду, образуется менее устойчивая *пластическая сера*.

Атомы серы, как и атомы фосфора, склонны к полимеризации. Так, обе модификации серы состоят из молекул \mathbf{S}_8 . В природе кроме сульфидов встречаются *полисульфиды*, в молекулах которых имеется цепочка атомов серы, например пирит \mathbf{FeS}_2 :

$$\int_{\text{Fe}-S}^{S}$$

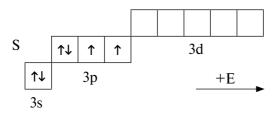
7.6. Строение атома и свойства серы

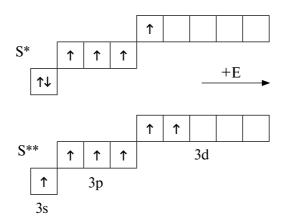
Сера — элемент шестой группы третьего периода периодической системы Менделеева. Поэтому строение атома серы изображается так:

$$_{16}$$
S $\overset{?}{2}$ $\overset{?}{8}$ $\overset{?}{6}$, или $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^4$

Шесть валентных электронов внешнего уровня говорят о том, что это *неметалл*, т. е. атом серы способен и к приёму электронов, и к отдаче электронов (рис. 16).

Используя графическое изображение атома серы, определим валентные состояния этого атома:





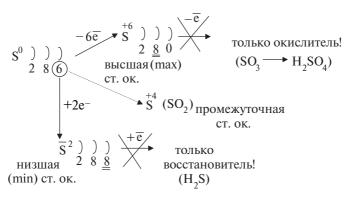


Рис. 16. Степени окисления атома серы

По числу неспаренных электронов определим валентные состояния атома: II, IV, VI. Таким образом, в соединениях атомы могут проявлять степени окисления: -2, +2, +4, +6. Реально атом серы проявляет степени окисления: -2, 0, +4, +6, причём в OBP атом серы предпочитает перемещаться только на одну «ступеньку» вверх или вниз.

Простое вещество «сера» имеет промежуточную степень окисления (0), поэтому может проявлять и

восстановительные, и окислительные свойства. Сера как активный неметалл легко реагирует с водородом, кислородом, почти со всеми металлами (кроме золота и платины) и неметаллами, например:

$$S + Hg \rightarrow HgS$$
 (происходит при нормальных условиях)

$$S + C \rightarrow CS_2$$
 сероуглерод

Среди неметаллов с серой не реагируют только азот и йол.

Задание 7.4. Составьте соответствующие уравнения реакций. Определите, какие свойства (окислителя или восстановителя) проявляет сера в этих реакциях.

Таким образом, как типичный неметалл простое вещество сера может быть и окислителем, и восстановителем (рис. 17).

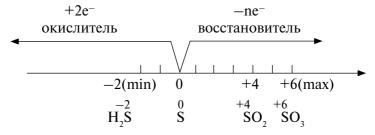


Рис. 17. Окислительно-восстановительные свойства серы в степени окисления 0

Иногда эти свойства проявляются в одной реакции:

$$0$$
 $3S + KOH R_2S + K_2SO_3 + H_2O$ окислитель $3S^{\circ}$ $S^{\circ} + 2e^{-} S^{-2}$ 2 восстановитель $2S^{\circ} - 4e^{-} S^{+4}$ 1

Поскольку атом-окислитель и атом-восстановитель одинаковые, их можно «сложить», т. е. на оба процесса нужно **три** атома серы.

Задание 7.5. Расставьте остальные коэффициенты в этом уравнении.

Сера может реагировать с кислотами-окислителями:

$$S + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO$$

Таким образом, являясь активным неметаллом, сера образует множество соединений. Рассмотрим свойства сероводорода, оксидов серы и их производных.

7.7. Сероводород

 H_2S — сероводород, сильно ядовитый газ с противным запахом тухлых яиц. Правильнее сказать, белки яиц при гниении разлагаются, выделяя сероводород.

Сероводород является сильнейшим ядом, поскольку связывает железо крови в нерастворимое, а значит,

биологически неактивное соединение. Опасна для жизни концентрация $0.1\%~{\rm H_2S}$ по объёму. Но минеральные источники, содержащие меньшее количество сероводорода, становятся целебными.

Задание 7.6. Исходя из степени окисления атома серы в сероводороде, предскажите, какие свойства будет проявлять этот атом в окислительно-восстановительных реакциях.

Поскольку сероводород — восстановитель (атом серы имеет *низшую* степень окисления), он легко окисляется. Кислород воздуха окисляет сероводород даже при комнатной температуре:

$$H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O$$

Поэтому вблизи вулканов находят залежи самородной серы, поскольку в состав вулканических газов входит и сероводород.

Сероводород горит:

$$H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

Сероводород немного растворим в воде, причём его раствор проявляет свойства *очень слабой* кислоты (сероводородной, $\mathbf{H}_{2}\mathbf{S}$). Она образует соли *сульфиды*:

$$H_2S + CuSO_4 \rightarrow CuS \downarrow + H_2SO_4$$
 чёрный

Интересно, что сульфиды разных металлов имеют разную окраску и разные свойства, поэтому сероводород иногда используется в аналитической химии. Например, такой же чёрный сульфид образуют ионы

свинца и серебра. Но если к полученному осадку сульфида свинца или серебра добавить окислитель, например перекись водорода, осадок станет белым:

$$Ag_{2}S + H_{2}O_{2} \rightarrow Ag_{2}SO_{4} + H_{2}O$$

Кроме того, многие сульфиды, являясь солями очень слабой кислоты, подвергаются гидролизу. В этом случае раствор пахнет сероводородом. Так, полностью гидролизуется в момент образования сульфид алюминия:

1)
$$Al^{3+} + S^{2-} \rightarrow Al_2S_3$$

2) $Al_2S_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + H_2S \uparrow$

В суммарном виде:

$$Al^{3+} + S^{2-} + H_2O \Rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + H_2S\uparrow$$

Некоторые сульфиды элементов II группы способны светиться в темноте после предварительного освещения. Так светятся дорожные знаки в свете фар, экран телевизора и другие предметы, обработанные этими солями.

Сероводород в лабораториях получают, действуя на сульфиды сильными кислотами, например:

$$Na_2S + HCl \rightarrow \underbrace{H_2S\uparrow}_{3a\pi ax!} + NaCl$$
 качественная реакция на сульфиды

По запаху, который появляется при добавлении кислоты даже к смеси солей, можно безошибочно сказать, что в смеси есть сульфид. А для определения

катиона следует провести дополнительные исследования.

7.8. Сернистый газ и сернистая кислота

Сернистый газ \mathbf{SO}_2 — ядовитый газ (ПДК = 0,1 мг/л) с резким удушливым запахом. \mathbf{SO}_2 считается очень опасным для здоровья людей, особенно для их органов дыхания: он блокирует дыхательные ферменты и удушающе действует на человека. Его хроническое воздействие вызывает астму, бронхиты; снижаются защитные функции организма.

Сернистый газ считается самым вредным и распространённым загрязнителем атмосферы, источником «кислотных дождей». Этот газ попадает в атмосферу в результате сжигания *любого* топлива, полученного из нефти²⁰, обжига сульфидных руд (пирита) и других процессов (рис. 18).

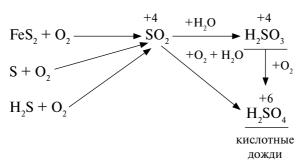


Рис. 18. Получение сернистого газа и использование его в природе

²⁰ Он образуется при сжигании любого биогенного топлива: угля, нефти и нефтепродуктов: $(\mathbf{C_xH_yS}) + \mathbf{O_2} \Rightarrow \mathbf{CO_2} + \mathbf{SO_2} + \mathbf{H_2O}$

Хотя обжиг пирита является *первой стадией получения серной кислоты* — «хлеба химической промышленности» — оксида серы при этом образуется меньше, чем при сжигании топлива!

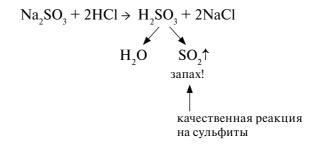
Задание 7.7. Составьте уравнение реакции окисления пирита, расставив коэффициенты методом электронного баланса.

Кислотные дожди вызывают коррозию металлов, нарушают целостность покрытий из краски и других поверхностей, разрушают мраморные скульптуры, произведения искусства, из-за них во многих водоёмах уменьшается количество рыбы и т. д.

Поскольку SO_2 — это кислотный оксид, при его растворении в воде образуется сернистая кислота:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$$

Это — довольно сильная (сильнее фосфорной!), но *неустойчивая* кислота, существует только в разбавленных растворах. Поэтому при действии на её соли — *сульф*иты — другими кислотами можно получить сернистый газ:



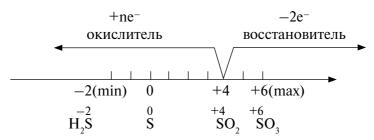


Рис. 19. Окислительно-восстановительные свойства серы в степени окисления +4

Например:

$$SO_2 + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO_2$$

 $SO_2 + H_2S \rightarrow S \downarrow + H_2O$

Задание 7.9. Расставьте коэффициенты в этих схемах методом электронного баланса. Укажите, какие свойства проявляет атом серы со степенью окисления +4 в каждой из реакций.

Восстановительные свойства сернистого газа применяются на практике. Так, при восстановлении теряют цвет некоторые органические соединения, поэтому оксид серы (IV) и сульфиты применяют при отбеливании. Например, гидросульфит кальция применяется для отбеливания бумаги. Сульфит натрия, растворённый в воде, замедляет коррозию труб, так как легко поглощает кислород из воды, а именно кислород является «виновником» коррозии:

$$Na_{2}SO_{3} + O_{2} \rightarrow Na_{2}SO_{4}$$

Раствор сульфита обесцвечивает иодную и бромную воды:

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + HBr$$

В промышленности серную кислоту получают из пирита (колчедана). Обжиг колчедана ведут «в кипящем слое». Избыточное тепло реакции обжига колчедана используют на других этапах производства. Окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI) в присутствии катализатора протекает в контактном аппарате:

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} SO_3 + Q$$

Эта обратимая экзотермическая реакция является второй стадией получения серной кислоты.

Задание 7.10. Используя принцип Ле-Шателье, оцените, в каких условиях происходит эта реакция. В случае затруднений см. Самоучитель 2—1, гл. 4.

Задание ЕГЭ. В производстве серной кислоты на стадии окисления **SO**, для увеличения выхода продукта:

- 1) повышают концентрацию кислорода;
- 2) понижают давление;
- 3) увеличивают температуру;
- 4) вводят катализатор?

Превращение полученного оксида \mathbf{SO}_3 в кислоту проводят в поглотительной башне.

7.9. Серный ангидрид и серная кислота

Серный ангидрид \mathbf{SO}_3 — бесцветная жидкость, бурно реагирующая с водой:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

В поглотительной башне для поглощения оксида серы (IV) используют концентрированную серную кислоту, которая переходит в безводное состояние.

Полученная безводная серная кислота способна поглощать серный ангидрид, образуя маслянистую жидкость *олеум* — раствор серного ангидрида в безводной серной кислоте. Так, $100 \, \text{г} \, 25\%$ -ного олеума состоит из $25 \, \text{г} \, \text{SO}_3$ и $75 \, \text{г} \, \text{H}_2 \text{SO}_4$.

Вопрос. Обладает ли олеум кислотными свойствами? Почему?

Поскольку олеум не проявляет кислотных свойств (нет полярного растворителя, и оксиды неметаллов не являются электролитами), то этот концентрат серной кислоты можно перевозить на большие расстояния без опасения, что металлическая цистерна начнёт корродировать. Интересно, что при добавлении воды к олеуму сначала образуется безводная серная кислота, а затем только её раствор.

Безводная серная кислота $\mathbf{H_2SO_4}$, фактически, является *моногидратом* серного ангидрида. При растворении *безводной* серной кислоты образуются гидраты иного состава.

Вопрос. Какой тепловой эффект сопровождает образование гидратов? Почему?

Поэтому при растворении безводной или концентрированной серной кислоты выделяется так много теплоты, что раствор может закипеть. И это очень опасно: закипевший раствор в виде брызг попадает на кожу, вызывая тяжелейшие ожоги. Поэтому тяжёлую маслянистую жидкость (серную кислоту) следует медленно и осторожно вливать в воду или раствор, а не наоборот. Опускаясь на дно, даже закипая, эта кислота уже не причинит неприятностей.

Способность образовывать прочные гидраты проявляется в том, что серная кислота в концентрированном виде активно поглощает влагу из воздуха (это свойство применяется при осушении воздуха в помещениях) и из некоторых сложных веществ:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} (H_2O) + C$$

Кроме того, *концентрированная* серная кислота является сильным окислителем:

$$H_2SO_4 + C \rightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$$

Именно поэтому, попадая на кожу, серная кислота вызывает тяжёлые ожоги, а попадая на ткани, бумагу и другие вещества, обугливает их.

Концентрированная серная кислота способна вытеснять другие кислоты из их твёрдых солей, поэтому при помощи этой кислоты можно получить хлороводород, а затем соляную кислоту, азотную, хлорную и другие кислоты. (См. также гл. 6.5 и 8.4.)

Являясь окислителем (+6 — высшая степень окисления для серы!), концентрированная серная кислота реагирует почти со всеми металлами (кроме железа и благородных металлов) без выделения водорода.

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O_4$$
конц.

$$Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2S\uparrow + H_2O$$
 конц.

Задание 7.11. Уравнять эти схемы методом электронного баланса. Укажите, какой атом является окислителем в каждом случае.

Но *разбавленная* серная кислота и её соли — сульфаты — окислительных свойств (за счёт атома серы) практически *не проявляют*:

$$Cu + H_2SO_4$$
 — реакция НЕ идёт $+6$ $+6$ $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2\uparrow$

Задание 7.12. Определите, какой атом является окислителем в данной реакции.

Попробуем объяснить это различие. *Концентрированная* кислота почти не диссоциирует, поэтому в ней преобладает молекулярная форма кислоты. А молекула $\mathbf{H_2SO_4}$ имеет *плоское* строение, и атом \mathbf{S}^{+6} является доступным для восстановителя:

В растворе же серная кислота находится в диссоциированном виде, а ион \mathbf{SO}_4^{2-} имеет тетраэдрическое строение

причём в центре тетраэдра находится тот самый атом S^{+6} , который «отвечает» за окислительные свойства этой кислоты. Поэтому в таком растворе окислителем может служить только катион H^+ .

Заодно мы установили, что растворы серной кислоты проявляют все свойства сильных кислот.

Задание 7.13. Составьте уравнения реакций, отражающие эти свойства.

Качественной реакцией на ион $\mathbf{SO_4^{2-}}$ является образование белого осадка $\mathbf{BaSO_4}$, нерастворимого в кислотах:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Серная кислота имеет разнообразное применение: её используют при получении стиральных порошков, лекарств, красителей, удобрений и других необходимых вешеств.

Если в молекуле серной кислоты один атом кислорода заменить на атом серы, то образуется *тиосерная кислота*.

Она образует тиосульфат-анион $S_2O_3^{2-}$.

Обе частицы содержат по 2 атома серы, которые имеют разные степени окисления, но в ОВР они «работают» как единое целое. Поэтому, составляя уравнения таких процессов, лучше использовать метод полуреакций:

$$S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$$
 (1)

Тиосерная кислота — слабая неустойчивая кислота, которая, теряя атом серы, разлагается:

$$H_2S_2O_3 \rightarrow S\downarrow + H_2SO_3 \rightarrow S\downarrow + H_2O + SO_2\uparrow$$

Поэтому в кислой среде соли тиосерной кислоты *тиосульфаты* разлагаются, образуя желтоватый осадок — серу и сульфит. Тиосульфаты являются восстановителями, см. (1), поэтому активно реагируют с окислителями, например галогенами:

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

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-13.

В нагретую конц. серную кислоту внесли медную проволоку, выделяющийся газ пропустили через избыток раствора едкого натра. Раствор осторожно выпарили, полученное твёрдое вещество нагрели с порошком серы. Непрореагировавшую серу отделили, а к полученному раствору добавили серную кислоту: наблюдали образование осадка и выделение газа

с резким запахом. Составить уравнения четырёх реакций.

Решение.

1. Уравнение реакции растворения меди составить несложно:

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$
 конц.

2. Здесь образуется сульфит:

$$SO_2 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

3. Сульфиты легко разлагаются, поэтому его раствор «осторожно выпарили». Когда «твёрдое вещество нагрели с порошком серы», получился тиосульфат:

$$S + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3$$

4. Тиосульфаты разлагаются в кислой среде:

$$Na_{3}S_{2}O_{3} + H_{2}SO_{4} \rightarrow S\downarrow + H_{2}O + SO_{2}\uparrow + Na_{3}SO_{4}$$

7.10. Элементарные сведения о производстве серной кислоты

Получение серной кислоты проводят в три стадии.

ПЕРВАЯ СТАДИЯ — обжиг пирита в печи для обжига в «кипящем слое».

Уравнение реакции первой стадии:

$$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t} = 800 \,^{\circ}\text{C}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 + \text{Q}$$

Измельчённый очищенный пирит сверху засыпают в печь для обжига в «кипящем слое». Снизу (принцип противотока) пропускают воздух, обогащённый кислородом, для более полного обжига пирита. Температура в печи для обжига достигает 800 °С. Пирит раскаляется докрасна и находится в «подвешенном состоянии» из-за продуваемого снизу воздуха. Это всё похоже на кипящую жидкость раскалённо-красного цвета. В «кипящем слое» не слёживаются даже самые мелкие частицы пирита. Поэтому процесс обжига происходит очень быстро. Если раньше для обжига пирита требовалось 5—6 часов, то теперь — всего несколько секунд. Притом в «кипящем слое» можно поддерживать температуру 800 °С.

Температура в печи поддерживается за счёт выделяющейся теплоты в результате реакции. Избыточное количество теплоты отводят: по периметру печи проходят трубы с водой, которая нагревается. Горячую воду используют дальше для центрального отопления рядом стоящих помещений.

Образовавшийся оксид железа Fe_2O_3 (огарок) в производстве серной кислоты не используют. Но его собирают и отправляют на металлургический комбинат, на котором из оксида железа получают железо и его сплавы с углеродом — сталь (до 2% углерода в сплаве) и чугун (4% углерода в сплаве).

Таким образом, выполняется *принцип химического производства* — *безотходность производства*.

Из печи выходит печной (обжиговый) газ, который необходимо очистить от примесей. Очистку печного газа от твёрдых частичек огарка проводят в два этапа — в циклоне (используется центробежная сила, твёрдые частички огарка ударяются о стенки циклона и ссыпаются вниз). Для удаления более мелких частиц смесь направляют в электрофильтры, где идет

очищение под действием тока высокого напряжения $\sim 60\,000$ В (используется электростатическое притяжение, частицы огарка прилипают к наэлектризованным пластинам электрофильтра, при достаточном накоплении под собственной тяжестью они ссыпаются вниз). Печной газ теперь представляет собой смесь оксида серы SO_2 и кислорода O_2 .

ВТОРАЯ СТАДИЯ — каталитическое окисление SO_2 в SO_3 кислородом в контактном аппарате.

Уравнение реакции этой стадии:

$$2SO_2 + O_2$$
 \longrightarrow $2SO_3 + Q$ (условия процесса: $400-500$ °C, V_2O_5 , p)

Сложность второй стадии заключается в том, что процесс окисления одного оксида в другой является обратимым. Поэтому необходимо выбрать оптимальные условия протекания прямой реакции (получения SO_3).

Из уравнения следует, что реакция обратимая, а значит, на этой стадии необходимо поддерживать такие условия, чтобы равновесие смещалось в сторону выхода SO_3 , иначе нарушится весь процесс. Так как реакция идет с уменьшением объёма ($3V \rightarrow 2V$), то необходимо повышенное давление. Повышают давление до 7-12 атмосфер. Реакция экзотермическая, поэтому, учитывая принцип Ле-Шателье, при высокой температуре этот процесс вести нельзя, так как равновесие сдвинется влево. Необходим катализатор: на практике используют ванадиевый (V_2O_5). Он дешёвый, долго служит (5-6 лет), так как наиболее устойчив к действию ядовитых примесей.

Смесь (SO_2 и O_2) нагревается в теплообменнике и движется по трубам, между которыми в противоположном направлении проходит холодная смесь, которую надо нагреть. В результате происходит *теплообмен*: исходные вещества нагреваются, а продукты реакции охлаждаются до нужных температур.

ТРЕТЬЯ СТАДИЯ — поглощение SO₃ серной кислотой в поглотительной башне.

Оксид серы SO_3 не поглощают водой, так как, если для поглощения оксида серы использовать воду, образуется серная кислота в виде тумана, состоящего из мельчайших капелек серной кислоты (оксид серы растворяется в воде с выделением большого количества теплоты, серная кислота настолько разогревается, что закипает и превращается в пар). Для того чтобы не образовывалось сернокислотного тумана, используют 98%-ную концентрированную серную кислоту. Два процента воды — это так мало, что нагревание жидкости будет слабым и неопасным. Оксид серы очень хорошо растворяется в такой кислоте, образуя *олеум*: $\mathbf{H}_2\mathbf{SO}_4$ · \mathbf{nSO}_3 .

Уравнение реакции этого процесса:

$$nSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot nSO_3$$

Образовавшийся олеум сливают в металлические резервуары и отправляют на склад. Затем олеумом заполняют цистерны, формируют железнодорожные составы и отправляют потребителю.

ВЫВОДЫ по главе 7

Кислород — это активный неметалл, основным свойством которого является окислительная способность, а главной степенью окисления — -2. Эту степень окисления он проявляет в оксидах.

Сера тоже является активным неметаллом, который входит в состав неорганических и органических соединений. Многие соединения серы являются металлическими рудами.

Кислород и сера являются биогенными элементами, т. е. являются жизненно необходимыми для всех людей.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 7

- 1. Что такое аллотропия? Приведите примеры.
- 2. Почему кислород не проявляет валентности и степени окисления, которая соответствует номеру группы?
- 3. Какое вещество: озон или кислород обладает более сильными окислительными свойствами? Как это доказать?
- 4. Закончить уравнения реакций:
 - a) Na + $O_2 \rightarrow$
 - 6) O₂ + P $\stackrel{2}{\rightarrow}$
 - B) CO + O₂ \rightarrow
 - Γ) CS, + O, \rightarrow
 - $_{\rm J}$) Al + S \rightarrow
 - e) $P + S \rightarrow$
 - \times) S + KOH \rightarrow
 - 3) $H_2O_2 + PbS \rightarrow$

Какие свойства — окислителя или восстановителя — проявляет в каждом случае сера? кислород?

5. Осуществить превращения:

$$+ P + H_2O + NaOH$$

- a) $KClO_3 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow B \rightarrow \Gamma$ 6) $FeS_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 \rightarrow$ SO,

Какие свойства — окислителя или восстановителя — проявляет сера в этих окислительновосстановительных реакциях?

- **6.** Закончить уравнения практически осуществимых реакций:
 - a) $Na_2SO_4 + HCl \rightarrow$
 - δ) SO₂ + Ba(OH)₂ →
 - B) $Al + S \rightarrow$
 - г) NaOH + S →
 - д) HCl + SO $_{2}$ \rightarrow
 - e) KOH + $H_2SO_4 \rightarrow$
 - ж) Na₂SO₃ + HCl →
 - 3) FeS + HCl →
- 7. С какими из веществ реагирует сернистый газ:

Составьте уравнения реакций.

- 8. Напишите уравнения реакций получения сульфида, сульфита и сульфата натрия. Укажите 2 способа, при помощи которых можно различить полученные вещества.
- 9. Осуществить превращение:

сера \rightarrow сероводород \rightarrow сульфид натрия \rightarrow сероводород \rightarrow сернистый газ \rightarrow серный ангидрид \rightarrow серная кислота \rightarrow сернистый газ.

- **10.** Какие особенности имеет концентрированная серная кислота? Следует ли их учитывать при работе с ней? и как?
- **11.** С какими из веществ реагирует *раствор* серной кислоты:

Ba, Mg, Cu, S, Na₂CO₃, KNO₃, Fe(OH)₃, NaCl, MgO?

- Изменится ли результат, если для реакции с этими веществами использовать *концентрированную* серную кислоту?
- 12. Твёрдое вещество, полученное при прокаливании карбоната кальция, растворили в воде. Через полученный раствор пропустили сернистый газ, в результате чего образовалась кислая соль массой 101 г. Определить массу карбоната и объёмы газов.
- 13. В каком объёме воды нужно растворить $6,02 \times 10^{24}$ молекул оксида серы (IV), чтобы получить 10%-ный раствор?
- 14. 32,1 г сплава цинка и двухвалентного металла, стоящего в ряду напряжений после водорода, обработали разбавленной серной кислотой. При этом выделилось 4,48 л газа. К не растворившемуся остатку добавили горячую концентрированную серную кислоту до полного растворения. Выделилось 6,72 л газа. Определить процентный состав исходной смеси.
- 15. При прокаливании серы с 22,4 г неизвестного металла без доступа воздуха образовалась соль двухвалентного металла. При растворении реакционной смеси в избытке соляной кислоты выделился газ A и 6,4 г не растворившегося вещества Б. При сжигании Б образуется газ В. При взаимодействии A и B образуется 19,2 г простого вещества. Определить неизвестный металл и массу серы в исходной смеси.
- **16.** Осадок, полученный при взаимодействии раствора медного купороса с раствором каустиче-

ской соды, прокалили. При нагревании полученного вещества с углём получили металл, при реакции которого с концентрированной серной кислотой выделяется **8,96** л газа. Определить массу медного купороса.

Задания ЕГЭ

- Верны ли следующие суждения о свойствах кислорода и серы:
 - A) Максимальная валентность этих элементов в соединениях равна номеру группы.
 - Б) При взаимодействии с водородом кислород и сера проявляют окислительные свойства.
- **18.** Соединения состава $Na_2 O_3$ и $KH O_4$ может образовать:
 - 1) азот;
 - 2) cepa;
 - 3) фосфор;
 - 4) фтор.
- **19.** В ряду $H_2S \to H_2Se \to H_2Te$ при растворении в воде:
 - 1) увеличиваются кислотные свойства;
 - 2) уменьшаются кислотные свойства;
 - 3) не изменяются кислотные свойства;
 - 4) увеличиваются основные свойства.
- **20.** Верны ли следующие суждения о производстве серной кислоты:
 - A) В промышленности серную кислоту получают из пирита.

- Б) Реакция окисления SO_2 в SO_3 экзотермическая.
- В) Обжиг колчедана ведут «в кипящем слое».
- Г) Избыточное тепло реакции обжига колчедана используют на других этапах производства.
- Д) В контактном аппарате для поглощения оксида серы (IV) используют концентрированную серную кислоту.
- E) В контактном аппарате протекает окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI).
- **21.** Установите соответствие между промышленным процессом и оборудованием, которое используется при получении серной кислоты:

Процесс Оборудование А) получение 1) окислительная сернистого газа; башня; 2) электрофильтр; Б) получение олеума; В) получение 3) печь «кипящего оксида серы (VI); слоя»; Г) очистка 4) контактный обжигового газа. аппарат; 5) поглотительная башня

- **22.** Водные растворы серной и азотной кислот можно различить при помощи:
 - 1) Cu
 - 2) MgO

- 3) Fe(OH),
- 4) K₂CO₃
- 23. Веществами Х и У в схеме превращений

$$SO_2 + X \rightarrow H_2O + Y$$

являются соответственно:

- 1) H, и S
- 2) H₂S и S
- 3) H₂SO₄ и SO₃
- 4) KOH и H,SO,
- **24.** Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$Na_{2}SO_{3} + KMnO_{4} + ... \rightarrow ... + MnO_{2} + KOH$$

 $H_{2}O_{2} + ... + H_{2}SO_{4} \rightarrow O_{2} + MnSO_{4} + ... + ...$
 $SO_{2} + KMnO_{4} + ... \rightarrow MnSO_{4} + ... + H_{2}SO_{4}$

Определить окислитель и восстановитель.

25. Установите соответствие между простым веществом и реагентами, с каждым из которых оно может взаимодействовать:

ВеществоРеагентыA) кислород;1) HI, Fe, P2O3Б) сера;2) O2, H2, LiB) азот;3) HNO3, NaOH, SГ) фосфор.4) Fe, HNO3, NaOH5) CaCl2, HCl, KOH

26. Установите соответствие между названием вещества и реагентами, с каждым из которых оно может взаимодействовать:

ВеществоРеагентыA) серная кислота (конц.);1) HCl, NaOH, H2OБ) сера;2) CaCl2, C, PtВ) серная кислота (разб.);3) Ag, S, KClГ) сульфид аммония.4) H2SO4(конц.), LiOH, P5) Fe, Pb, CaCO3

- 27. Порошок сульфида хрома растворили в серной кислоте, при этом выделился газ и образовался окрашенный раствор. К полученному раствору добавили избыток раствора аммиака, а газ пропустили через раствор нитрата свинца. Полученный при этом чёрный осадок побелел после добавления пероксида водорода. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.
- 28. Железный порошок растворили в концентрированной соляной кислоте и через полученный раствор пропустили хлор, в результате чего раствор приобрёл желтовато-коричневую окраску. После добавления к этому раствору сульфида натрия образовался осадок. Его отделили и подействовали разбавленной серной кислотой. При этом часть осадка растворилась, и остаток имел жёлтый цвет. Составить уравнения описанных реакций.
- **29.** Газ, полученный при сжигании **6,4** г серы, без остатка прореагировал со **138** мл **8%**-ного рас-

- твора NaOH (плотность **1,087** г/мл). Рассчитать массовые доли веществ в полученном растворе.
- 30. 45,2 г смеси порошков меди и серебра (массовая доля серебра равна 71,68%) растворили при нагревании в концентрированной серной кислоте. Выделившийся газ пропустили через 684 г 10%-ного раствора гидроксида бария. Определить массу полученного осадка.
- **31.** Какую массу оксида селена (VI) следует добавить к **160** г **15**%-ного раствора селеновой кислоты, чтобы увеличить её массовую долю в растворе вдвое?

Глава 8. р-ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ. ГАЛОГЕНЫ

8.1. Обзор р-элементов VII группы

р-Элементы образуют *главную* подгруппу VII группы. Это **фтор**, **хлор**, **бром**, **иод**²¹, **астат**. Поскольку астат практически не встречается в природе²², в дальнейшем о нём упоминать не будем.

Задание 8.1. Составьте краткую электронную формулу распределения валентных электронов этих химических элементов.

Распределение валентных электронов этих элементов можно отразить общей формулой

$$...$$
 ns^2 np^5

Поэтому все р-элементы этой группы являются неметаллами. Типичным процессом для всех р-элементов этой группы в химических реакциях будет при-ём недостающих электронов до завершения внешнего уровня:

 21 Во избежание недоразумений: иод I — химический элемент, йод I, — вещество.

²² Астат встречается в виде продуктов радиоактивного распада урана, в виде короткоживущего изотопа. В поверхностном слое земной коры толщиной 1,6 км содержится всего 70 мг астата.

Эта степень окисления проявляется в соединениях с металлами, причём все эти соединения — соли. Собственно, отсюда и возникло название «галоген»: «галос» — соль, «генес» — рождаю; галогены — образующие соли. В формулах атом галогена иногда обозначают так: На!. Низшая степень окисления галогенов (—1) проявляется в их водородных соединениях и их солях. Растворы ННа! являются кислотами, свойства которых будут рассмотрены ниже.

Вопрос. Как изменяются неметаллические свойства элементов в главной подгруппе? Почему?

Поскольку сверху вниз (*от фтора к иоду*) увеличивается радиус атома, способность принимать электроны уменьшается, а значит, *уменьшается* окислительная и *неметаллическая активность*, *уменьшается* электроотрицательность.

Рассмотрим свойства галогенов и их соединений.

8.2. Строение атомов и степени окисления галогенов

Как уже упоминалось, атомы галогенов — **F**, **Cl**, **Br**, I — имеют на внешнем уровне *семь* электронов:

где \mathbf{n} — номер внешнего энергетического уровня (совпадает по величине с номером периода, в котором находится химический элемент).

Поэтому типичным процессом для всех галогенов в химических реакциях будет *приём* одного электрона до завершения внешнего уровня:

$$+1e^{-}$$
Hal ...ns² np⁵ \rightarrow Hal¹⁻...ns² np⁶

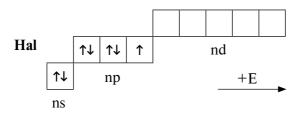
Для фтора этот процесс является единственно возможным, поскольку фтор имеет *наибольшую электроотрицательность*. Поэтому в *любых* соединениях атом фтора проявляет степень окисления -1.

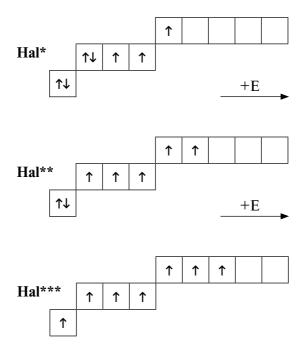
Кроме того, валентные электроны атома фтора занимают второй уровень, на котором нет d-подуровня. Следовательно, эти электроны не могут переходить в возбуждённое состояние, поэтому атом фтора в соединениях всегда одновалентен.

Прочие галогены могут проявлять степени окисления от -1 до +7:

Hal ...ns² np⁵
$$\xrightarrow{+1e^{-}}$$
 Hal⁻¹...ns² np⁶ $\xrightarrow{-7e^{-}}$ Hal⁺⁷...ns⁰ np⁰

Для валентных электронов атомов хлора, брома и иода возможно возбуждение, т. е. переход спаренных электронов на свободные орбитали своего уровня:





Таким образом, в соединениях атомы этих элементов могут проявлять степени окисления:

$$-1, +1, +3, +5, +7$$

Задание 8.2. Составить формулы простейших соединений (с водородом или кислородом) для хлора с этими степенями окисления.

Поскольку галогены являются сильными окислителями, они непосредственно c кислородом не реагируют. Тем не менее для хлора известны следующие оксиды: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 . Все они получены косвенным путём и являются кислотными оксидами.

Задание 8.3. Составить формулы кислот, которые соответствуют оксидам: Cl_2O и Cl_2O_7 .

Если вы хотите составить формулы кислот, в молекулах которых атом хлора имеет степень окисления +3 или +5, следует составить формулы несуществующих оксидов и добавить молекулу воды (см. Самоучитель 1-го уровня, гл. 2.1).

Задание 8.4. Составить формулы кислот, в которых атом хлора имеет степень окисления +3 или +5.

В ходе этих рассуждений получаем, что атом хлора входит в состав следующих кислот и солей.

 Таблица 7

 Состав и название хлорсодержащих кислот и их солей

Сте- пень окис- ления	Кислота		Соль	
	Фор- мула	Название	Форму- ла	Название
-1	HCl	Соляная (хлоро- водородная)	NaCl	Хлорид
+1	HClO	Хлорноватистая	NaClO	Гипохлорит
+3	HClO ₂	Хлористая	NaClO ₂	Хлорит
+5	HClO ₃	Хлорноватая	NaClO ₃	Хлорат
+7	HClO ₄	Хлорная	NaClO ₄	Перхлорат

Аналогичные кислоты и соли известны и для других галогенов.

8.3. Свойства галогенов

Простые вещества — галогены — образуют двухатомные молекулы $(\mathbf{Hal_2})$ с окраской разной интенсивности: от светло-жёлтой у фтора до фиолетовой у йода.

Фтор \mathbf{F}_2 и хлор \mathbf{Cl}_2 представляют собой газы, бром \mathbf{Br}_2 — бурая жидкость, йод \mathbf{I}_2 — твёрдое кристаллическое вещество. Все галогены имеют резкий запах, растворимы в воде. Являясь сильными окислителями, галогены окисляют и разрушают многие органические вещества, которые по своей природе являются восстановителями. Поэтому галогены очень токсичны для всего живого. Вдыхание их даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительные количества галогенов могут вызвать тяжёлое отравление и даже смерть.

Самый сильный окислитель — фтор — является и самым токсичным галогеном. Во Второй мировой войне фтор и его соединения использовали для производства оружия массового поражения — зажигательных средств, боевых отравляющих веществ (БОВ). Но ещё раньше, в годы Первой мировой войны впервые немцами был использован хлор в виде химического отравляющего вещества (в 1915 году сначала против англичан и французов, а затем и против русской армии). В результате погибли тысячи людей, выжившие стали инвалидами.

В отличие от хлора, йод — мягкий окислитель, обладающий антисептическим действием, его применяют в медицине в виде 10%-ного спиртового раствора, который является превосходным кровоостанавливающим средством.

Таким образом, для галогенов характерны свойства окислителей. Поскольку радиусы атомов возрастают от фтора к иоду, то в этой последовательности способность принимать электроны уменьшается, а значит, уменьшается окислительная и неметаллическая активность. Поэтому более активные галогены могут вытеснять менее активные галогены из их солей.

Самый сильный окислитель фтор может окислять даже воду: пары воды горят синим пламенем в струе нагретого фтора:

$$H_2O + F_2 \rightarrow HF + O_2$$

Эта реакция — единственный пример, когда кислород является не причиной горения, а продуктом сгорания.

Более активные галогены могут вытеснять менее активные галогены из их солей:

$$KI + CI_2 \rightarrow KCI + I_2$$
 -1
 $KCI + I_2 \longrightarrow He udëm$

В таких реакциях атом галогена, входящий в состав соли, должен иметь низшую степень окисления —1. Эта реакция подтверждает правило: более активный неметалл (в виде простого вещества) вытесняет менее активный неметалл из соединений, в которых менее активный неметалл проявляет низшую степень окисления:

$$HCl + O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow S + HCl$$
 и т. д.

Рассмотрим некоторые свойства галогенов на примере *хлора*.

Простое вещество *хлор* $\mathbf{Cl_2}$ — газ жёлто-зелёного цвета. Очень ядовит.

Являясь типичным и очень активным неметаллом, хлор может и принимать, и отдавать электроны, т. е. быть и окислителем, и восстановителем. Но окислительные свойства преобладают. Хлор реагирует с различными металлами и неметаллами (кроме благородных металлов и кислорода):

$$Cl_2 + H_2 \Rightarrow HCl$$

$$Cl_2 + P \Rightarrow PCl_3$$

$$Cl_2(избыток) + P \Rightarrow PCl_5$$

$$Cl_2 + Al \Rightarrow AlCl_3$$

а также с водой:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$$
 (1)

Задание 8.5. Определите, какие свойства проявляют атомы хлора в этих окислительно-восстановительных реакциях.

Полезный совет: для того чтобы составить уравнение реакции (1), нужно составить электронный

баланс, исходя из возможных степеней окисления атома хлора:

$$-1 \leftarrow Cl^0 \rightarrow +1$$

а затем составить формулы простейших соединений, которые образуются в воде (см. табл. 7): **HCl** и **HClO**, записав их в виде продуктов реакции.

Раствор хлора в воде — хлорная вода ${\bf Cl_2}$ (см. уравнение 1) — содержит слабую и неустойчивую хлорноватистую кислоту **HCIO**, которая довольно быстро разлагается, образуя атомарный кислород:

$$HClO \rightarrow HCl + [O]$$

Хлорноватистая кислота и атомарный кислород — сильнейшие окислители, они разрушают красители, убивают микроорганизмы. Поэтому именно образованием хлорноватистой кислоты объясняется бактерицидное и отбеливающее действие хлорной воды. С целью обеззараживания (дезинфекции) воды её хлорируют. Характерно, что HClO более сильный окислитель, чем газообразный хлор, поэтому «сухой» хлор менее эффективно отбеливает ткани, чем водный раствор, содержащий HClO.

Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — также обладают дезинфицирующими и белящими свойствами. Их получают пропусканием хлора через щёлочь:

Обратите внимание. Щёлочь как бы нейтрализует те кислоты, которые получались в водном растворе (см. уравнение 1).

Полученный раствор называется жавелевой во- $\partial o \ddot{u}^{23}$. Он также обладает окислительными свойствами и используется для отбеливания целлюлозы, бумаги, хлопчатобумажных и льняных тканей.

Чаще всего для получения отбеливателя хлор пропускают через раствор более дешёвой щёлочи — Ca(OH),:

Получают смесь, называемую белильной, или хлорной известью («хлоркой»). Это белый порошок с резким запахом, также является сильным окислителем (антисептиком) и применяется как дезинфицирующее, отбеливающее средство. Эти свойства жавелевой воды и хлорной извести объясняются тем, что гипохлориты как соли слабой кислоты в растворе подвергаются гидролизу:

Выделяющийся атомарный кислород [O], являясь сильным окислителем, убивает микроорганизмы, отбеливает ткани, окисляя окрашенные примеси. Но

²³ Первоначально жавелевой водой (Eau de Javelle — о-де-Жавель) назывался исключительно препарат, предназначавшийся для беления и приготовляемый пропусканием струи хлора в раствор поташа. Впервые он был приготовлен в 1792 г. на заводе Жавель около Парижа, а соответствующий препарат, содержавший вместо калия натрий, — в 1820 г. Лабарраком, почему раствор хлорноватисто-натровой соли долго назывался Лабарраковой жидкостью.

при этом отбеливатель (хлорная известь) теряет свой активный компонент, «выдыхается».

Кроме того, во влажном воздухе гипохлориты поглощают CO_3 :

$$Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2HClO$$
HCl [O]

Аналогичные процессы происходят при пропускании хлора в горячий раствор щёлочи. Если реакция со щёлочью идёт *при нагревании*, то состав продуктов реакции изменяется:

$$Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO_3 + H_2O$$

Полученная соль — *хлорат* калия (*Бертолетова соль*) — является сильным окислителем. Так, она окисляет фосфор даже при слабом трении:

$$KClO_3 + P \rightarrow KCl + P_2O_5$$

Эта реакция происходит всякий раз, когда вы чиркаете спичкой (в состав спичечной «головки» входит Бертолетова соль) о спичечный коробок (в его намазку входит фосфор).

Задание 8.6. Расставьте коэффициенты в последних двух уравнениях реакций методом электронного баланса.

Бертолетова соль содержится в пиротехнических составах, например входит в состав бенгальских огней.

Хлор получают электролизом расплавов и растворов хлоридов.

Задание 8.7. Составьте схему электролиза раствора поваренной соли.

Обязательным условием проведения электролиза раствора является разделение катодного и анодного пространства, поскольку в противном случае получаемый хлор будет реагировать со щёлочью.

Рассмотрим задание ЕГЭ 31-14.

Йод обработали хлорноватой кислотой. Продукт реакции осторожно нагрели. Полученный оксид реагирует с угарным газом, образуя простое и сложное вещества. Простое вещество растворяется в тёплом щелочном растворе сульфита натрия. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

1. Уравнение первой реакции составим «по смыслу», используя электронный баланс (см. гл. 6.7) — атомы как бы «обмениваются» степенями окисления:

$$I_{2} + \text{HClO}_{3} \Rightarrow ?$$

$$0 + 5$$

$$I - 5e^{-} \Rightarrow I \Rightarrow I_{2}O_{5} \Rightarrow ? \text{ (какая кислота?)}$$

$$+5 0$$

$$Cl + 5e^{-} \Rightarrow Cl \Rightarrow Cl_{2}$$

$$0 + 5 + 5 0$$
Получаем: $I_{3} + 2Cl \Rightarrow 2I + Cl_{3}$

Согласно табл. 7 (гл. 8.2), образуются хлор и иодноватая кислота:

$$I_2 + HClO_3 \rightarrow HIO_3 + Cl_2$$

- 2. При нагревании иодноватая кислота, как и большинство кислородсодержащих кислот, разлагается при нагревании на ангидрид и воду.
- 3. Аналогично рассуждая, составляем уравнение третьей реакции:

$${\rm I_2O_5} + {\rm CO} \rightarrow ?$$
 (простое вещество — йод, сложное — углекислый газ):

$$\begin{array}{ccc}
+5 & 0 \\
I + 5 e^{-} & \rightarrow I \rightarrow I_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
+2 & +4 \\
C - 2e^{-} & \rightarrow C \rightarrow CO_{2}
\end{array}$$

4. В последней реакции йод окисляет сульфит (см. гл. 7.8).

8.4. Водородные соединения галогенов. Соляная кислота

Водородные соединения галогенов — это ядовитые газы, хорошо растворимые в воде. Их растворы проявляют ярко выраженные кислотные свойства, в то время как газообразные галогеноводороды таковых свойств не проявляют. Так, хлороводород можно поместить в металлическую ёмкость — и реакции не будет. Но если добавить воды, начнётся химическая

реакция. Дело в том, что только в присутствии воды возможна диссоциация:

$$H-Hal \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} H^+ + Hal^-$$

А именно ионы водорода реагируют с металлом:

$$H^+ + Me \rightarrow Me^{n+} + H_2 \uparrow$$

Сила этих бескислородных кислот, т. е. способность распадаться на ионы, усиливается от \mathbf{HF} к \mathbf{HI} , так как с увеличением радиуса аниона уменьшается сила, с которой притягивается к нему катион водорода. Поэтому плавиковая кислота \mathbf{HF} — кислота средней силы, в то время как *самой сильной* бескислородной кислотой является *иодоводородная* кислота \mathbf{HI} .

Плавиковая кислота является чрезвычайно агрессивной кислотой. Она может реагировать даже с таким инертным веществом, как оксид кремния:

$$SiO_2 + HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + H_2O$$

В результате растворяется силикатное стекло, основу которого этот оксид составляет. Это свойство используют для нанесения рисунка на стекло. Этот процесс очень опасен: попадая на руки, ядовитая плавиковая кислота приводит к глубоким ожогам, страдают даже кости. Пары фтороводорода вызывают тяжёлые поражения глаз и верхних дыхательных путей.

Безводный жидкий фтороводород образует за счёт водородных связей димеры и полимеры, причём в результате поляризации связей кислотные свойства вещества возрастают. Фактически часть молекул **HF** является тем самым полярным «растворителем», который вызывает диссоциацию «растворённого» вещества **HF**. Эта сильная одноосновная кислота (**H**,**F**, —

жидкий фтороводород) реагирует со многими металлами, образуя кислые и средние соли:

$$H_2F_2 + K \rightarrow KHF_2 + H_2$$

Водородное соединение хлора — хлороводород — газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде. Раствор хлороводорода в воде называется «соляная кислота» и проявляет все свойства сильной кислоты. Поэтому соляная кислота реагирует с металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями, солями слабых кислот, образуя соли хлориды.

Задание 8.8. Составьте уравнения реакций, которые характерны для сильной кислоты.

В реакции с металлами **HCl** проявляет свойства окислителя, поскольку в процессе окисления участвует атом водорода в высшей степени окисления:

$$^{+1}$$
 0 H + 1e⁻ \rightarrow H

Вопрос. Какие свойства будет проявлять атом хлора, входящий в состав хлороводорода (соляной кислоты) в окислительно-восстановительных реакциях?

Соляная кислота **HCl** проявляет свойства восстановителя, если в реакции участвует атом хлора, так как этот атом находится в *низшей* степени окисления. Это свойство используется для получения хлора в лаборатории:

$$HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + H_2O$$

Вместо диоксида марганца (пиролюзита) можно использовать перманганат калия.

Восстановительные свойства галогеноводородов усиливаются от **HF** к **HI**, так как с увеличением радиуса аниона уменьшается сила притяжения «лишнего» электрона к ядру. В результате возрастает восстановительная способность (способность отметать электроны). Следует отметить, что фториды практически не проявляют этих свойств, так как нет окислителя, который мог бы забрать электрон у фторид-аниона F⁻.

Хлороводород получается в больших количествах из газообразных простых веществ:

$$H_1 + Cl_2 \rightarrow HCl$$

или в лабораторных условиях — действием концентрированной серной кислоты на сухую поваренную соль **NaCl**:

NaCl +
$$H_2SO_4 \rightarrow HCl\uparrow + NaHSO_4$$
 твёрд. конц.

В данном случае при минимальном содержании влаги в смеси хлороводород выделяется в виде газа, и поэтому эта реакция возможна.

Задание 8.9. Составьте ионно-молекулярное уравнение аналогичной реакции, происходящей *в растворе*, и установите, возможна ли она.

Этим способом *невозможно* получить ни **HBr**, ни **HI**, поскольку они — сильные восстановители, которые реагируют с сильным окислителем: концентрированной серной кислотой.

или в суммарном виде:

$$ext{NaI} + ext{H}_2 ext{SO}_4 \Rightarrow ext{I}_2 + ext{Na}_2 ext{SO}_4 + ext{SO}_2^{\uparrow} + ext{H}_2 ext{O}$$
твёрд. конц.

Теперь мы можем осмысленно составить уравнения реакций, которые соответствуют заданию ЕГЭ 31–15.

Медь обработали при нагревании йодом. Полученное вещество растворили в конц. $\mathbf{H_2SO_4}$ при нагревании. Составить уравнения этих реакций (приведён фрагмент задания).

Решение. Реакция 1 проста: \mathbf{Cu} + \mathbf{I}_2 →...

Реакция 2 разобрана выше: поскольку иодид-ион является сильным восстановителем, то под действием конц. H_2SO_4 образуется йод:

$$CuI_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + CuSO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O$$

Качественной реакцией на хлорид-анион является взаимодействие растворов хлоридов, соляной кислоты с нитратом серебра:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

Выпадает белый творожистый осадок AgCl. Аналогичная реакция происходит с иодид-ионами, но цвет

осадка — желтоватый. Этот ион образует красивый ярко-жёлтый осадок с солями свинца (PbI_2).

Соляная кислота применяется для получения различных солей, для удаления накипи, оксидов и других отложений на различных поверхностях. Хлор и хлороводород широко применяются при синтезе органических соединений.

Аналогичными свойствами обладают и другие галогены.

Рассмотрим в заключение задание ЕГЭ 31-16.

Две соли окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Одна из них бесцветна и при лёгком нагревании её с конц. серной кислотой отгоняется жидкость, в которой растворяется медь (при этом выделяется бурый газ). При добавлении к жёлтому раствору второй соли серной кислоты окраска становится оранжевой. При нейтрализации полученного раствора щёлочью раствор снова становится жёлтым. Составить уравнения четырёх соответствующих реакций.

Решение.

ВНИМАНИЕ! Попробуйте, никуда не заглядывая, решить это задание.

Если возникают затруднения, см ниже:

- 1. Обе соли соли калия (см. гл. 2.3).
- 2. Бурый газ NO_2 образуется при растворении меди в конц. HNO_3 значит, соль это нитрат (см. гл. 6.6):

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$
 конц.

Азотная кислота была получена действием конц. серной кислоты на нитрат:

$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + K_2SO_4$$

3. Описанный переход окраски характерен для хроматов и дихроматов (см. гл. 3.4):

$$K_2 CrO_4 + H_2 SO_4 \Rightarrow K_2 Cr_2 O_7 + K_2 SO_4 + H_2 O$$
 жёлтый оранжевый

$$K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + H_2O$$

8.5. Галогены в природе. Значение галогенов

Галогены, как чрезвычайно реакционноспособные вещества, встречаются в природе только в виде солей, преимущественно галогенидов. Некоторые из них — фторапатиты, каменная соль — образуют твёрдые породы, соляные горы. Хлориды натрия, кальция, магния входят в состав природной воды. При этом хлориды кальция и магния придают речной воде «постоянную жёсткость».

Вопрос. Что такое постоянная жёсткость воды?

Хлорид натрия входит в состав солёных озёр (Баскунчак, Мёртвое море в Израиле), придаёт морской воде солёный вкус, она же делает солёной нашу кровь. Эта соль под названием «поваренная соль» известна всем, ибо «пуд соли нужно съесть, чтобы узнать человека».

Вопрос (задание 8.10). За какое время можно хорошо узнать человека, если в сутки следует съедать не менее 2 г этой соли?

Бромиды и иодиды входят в состав морской воды и обитателей моря. Все галогены являются биологически активными (биогенными) элементами, являются компонентами нашей пиши.

По содержанию в организме человека **хлор** (0,15%) относится к *макро*элементам, а все остальные галогены являются *микро*элементами (содержание $\sim 10^{-5}\%$). В виде различных соединений галогены входят в состав тканей человека и животных. Хлор и иод относятся к незаменимым химическим элементам, т. е. должны обязательно поступать с пищей, а остальные являются постоянными составными частями тканей. Причём в организме все галогены находятся в степени окисления -1, так как ионы Hal^- не обладают токсичностью (кроме F^-), в то время как простые веществагалогены — токсичны.

Фтор входит в состав костной ткани, ногтей, зубов, причём большая часть приходится на зубную эмаль, так как фтор предохраняет зубы от кариеса. Поэтому питьевую воду *фторируют* (норма — 1 мг/л фтора в воде). Но вреден не только недостаток, но и избыток фтора, так как фториды очень токсичны: при содержании фтора в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается. Много полезных соединений фтора содержат тыква, морковь, картофель, рис, чеснок.

Хлор. В организме человека содержится ~100 г хлора. Хлорид-ионы, которые находятся в составе соляной кислоты, играют важную биологическую роль. Они активизируют работу ферментов желудочного сока, без которых невозможно переваривание пищи, участвуют в регуляции водно-солевого обмена. Хлор редко встречается в пищевых продуктах, его главным

источником является поваренная соль (суточная потребность в хлоре 5...10 г) в виде приправы к пище, солёных и квашеных овощей и т. д. Поскольку избыток ионов натрия нежелателен, к поваренной соли сейчас добавляют KCl, который не вызывает нежелательных последствий для здоровья. Такая соль «малосолёная».

Бром накапливается в различных отделах мозга, нервных тканях и действует успокаивающе при повышенной возбудимости. Избыток брома вреден, так как в организме существует определённая динамическая связь между содержанием в нём ионов Cl⁻ и Br⁻, повышенная концентрация ионов Br⁻ в крови нарушает равновесие и способствует быстрому выделению из организма хлорид-ионов и наоборот (принцип Ле-Шателье).

Иод накапливается в основном в щитовидной железе в виде гормонов и влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов, на функцию памяти и умственную деятельность человека. Бром и иод содержатся в морепродуктах.

Характерно, что лучше всего усваиваются галогены, входящие в состав органических компонентов пищевых продуктов (особенно это касается фтора и иода).

8.6. Задачи, в которых учитывается «выход» полученного вещества

Реальные химические процессы никогда не происходят со 100%-ным выходом, который рассчитывается по уравнению реакции. Например, вы рассчитали, что

должно выделиться 100 л газа, а реально его получено 60 л. Значит, выход (ή) в этой реакции равен:

$$\dot{\eta} = \frac{\text{практически полученная величина}}{\text{теоретически рассчитанный результат}} = \frac{\Pi}{T}$$

Выход продукта выражается в долях единицы или в процентах. В нашем примере:

$$\dot{\eta} = 60 \text{ } \pi : 100 \text{ } \pi = 0,6 \text{ } (60 \%)$$

ЗАДАЧА 1. Рассчитать массы исходных веществ, необходимых для получения 91 г фосфида кальция, что составляет 80% от теоретически возможного.

Следует помнить, что в уравнение химической реакции можно подставлять данные *только* теоретического θ ыхода. Поэтому рассчитаем его (T):

$$\dot{\eta} = \Pi/T \Rightarrow T = \Pi/\dot{\eta} = 91:0,8 = 113,75 \; \Gamma$$

Подставим полученную величину в уравнение реакции и найдём искомые величины:

$$x$$
, г y , г $113,75$ г $3Ca + 2P \rightarrow Ca_3P_2$ 3 моль 2 моль 1 моль

Задание. Остальной расчёт сделайте самостоятельно. Решите также задачи 16, 17 и 38.

ВЫВОДЫ по главе 8

Галогены — это активные неметаллы, основным свойством которых является окислительная способность, а главной степенью окисления — -1. Эту степень окисления они проявляют в солях, а соли образуются при взаимодействия любого галогена с металлом. Все галогены являются биогенными, т. е. являются жизненно необходимыми для всех людей.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 8

- 1. Какие химические элементы относятся к неметаллам? Чем они отличаются от металлов?
- 2. Приведите примеры:
 - а) газообразных;
 - б) жидких;
 - в) твёрдых простых веществ, образованных элементами-неметаллами.
- **3.** Какие элементы относятся к галогенам? Почему они так называются?
- **4.** Как изменяется активность галогенов в группе? Почему? Как практически сравнить активность галогенов?
- **5.** С какими веществами может реагировать хлор: H_2 , O_2 , Fe, H_2O , NaOH, H_2SO_4 ?
- **6.** Составьте уравнения реакций соляной кислоты с **Al, MgO, Fe(OH)₃, CaCO₃, KMnO₄**. В каких случаях она проявляет свойства окислителя? восстановителя?
- **7.** Составить уравнения тех реакций, которые осуществимы в растворе:
 - а) хлорид калия + йод \rightarrow
 - б) хлорид натрия + серная кислота >
 - в) карбонат натрия + соляная кислота →
 - г) иодид калия + бром →

- д) нитрат серебра + хлорид кальция →
- е) нитрат бария + хлорид магния →

Ответ подтвердить молекулярно-ионными уравнениями реакций.

- **8.** Почему фтороводород почти не проявляет восстановительных свойств?
- **9.** Как изменяются кислотные свойства соединений:

HCIO
$$\Rightarrow$$
 HCIO₂ \Rightarrow HCIO₃ \Rightarrow HCIO₄?
Почему?

- **10.** Почему перед заполнением хлором тщательно сушат и стальные баллоны, и хлор?
- 11. Какой объём хлороводорода нужно растворить в **200** мл **20%**-ной соляной кислоты (ρ = **1,1** г/мл), чтобы получить **25**%-ный раствор хлороводорода?
- **12.** При разложении **49** г неизвестного вещества выделилось **13,44** л кислорода и осталось твёрдое вещество, содержащее **52,35** % К и **47,65** % Сl. Определить формулу исходного вещества.
- 13. На 82,4 г смеси диоксида марганца и оксида неизвестного четырёхвалентного элемента, который реагирует с соляной кислотой без выделения хлора, подействовали избытком соляной кислоты. При этом выделилось 13,44 л газа. Молярные соотношения оксидов 3:1 (оксида марганца

- больше). Установить состав и массу неизвестного оксила.
- **14.** Хлор растворили в **150** мл воды. По окончании реакции из раствора выделилось **1,12** л кислорода. Чему равна массовая доля веществ в оставшемся растворе и объём растворённого хлора?
- 15. Имеется смесь хлорида калия, бертолетовой соли и калийной селитры. 8,49 г этой смеси при нагревании выделяют 1,12 л газа, а под действием соляной кислоты на ту же смесь 1,344 л газа. Определить состав смеси.
- 16. Сколько граммов оксида марганца (IV) и какой объём 36%-ной соляной кислоты с плотностью 1,18 г/мл нужно взять для получения хлора, который может вытеснить 30,48 г йода, что составляет 80% выхода?
- 17. 800 г хлорида натрия обработали концентрированной серной кислотой. Полученный газ пропустили в воду и получили 1 л 20%-ной кислоты с плотностью 1,1 г/мл. Определить объём газа и его выход в % от теоретически возможного. Какой объём этой кислоты потребуется для растворения 42,4 г железной окалины Fe₃O₄?

Задание ЕГЭ

- **18.** Верны ли следующие утверждения о свойствах серы и хлора:
 - А) Максимальная валентность в соединениях серы и хлора равна номеру группы.
 - Б) В водородных соединениях серы и хлора связь ковалентная полярная.

- 19. Верны ли следующие утверждения о галогенах:
 - А) Хлор в соединениях проявляет как положительную, так и отрицательную степени окисления.
 - Б) При нормальных условиях фтор и хлор являются жилкостями.
- **20.** В ряду $HCl \rightarrow HBr \rightarrow HI$ при растворении в воде:
 - 1) усиливаются кислотные свойства;
 - 2) ослабляются кислотные свойства;
 - 3) не изменяются кислотные свойства;
 - 4) усиливаются основные свойства.
- **21.** Водородное соединение фтора проявляет свойства:
 - кислоты;
 - 2) амфотерного соединения;
 - 3) основания;
 - 4) не проявляет кислотно-основных свойств.
- **22.** С какими двумя веществами не взаимодействует бром:
 - 1) гидроксид натрия;
 - 2) хлорид калия;
 - 3) иодид кальция;
 - 4) водород;
 - азот.
- 23. В цепочке превращений

$$CrBr_3 \rightarrow Br_2 \rightarrow AlBr_3$$

веществами X_1 и X_2 могут быть соответственно:

- 1) O, и Al(OH),
- 2) Cl, и Al(NO₃),

- 3) MnO, и Al₂O₃
- 4) Cl, и Al
- 24. В цепочке превращений

$$X$$
 Y $K,SO_4 \rightarrow KBr \rightarrow KCl$

веществами Х и Умогут быть соответственно:

- 1) HBr и Cl,
- 2) SrBr₂ и Cl₂
- 3) BaBr₂ и HCl
- 4) NiBr, и CaCl,
- **25.** Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$NaCrO_2 + ... + KOH \rightarrow ... + H_2O + KBr$$
 $KNO_3 + KI + ... \rightarrow NO + K_2SO_4 + ... + ...$
 $Na_2SO_3 + KIO_3 + ... \rightarrow ... + K_2SO_4 + ... + H_2O$
 $KI + H_2SO_4(конц) \rightarrow ... + H_2S + ... + H_2O$
Определить окислитель и восстановитель.

- 26. Хлор прореагировал с горячим раствором КОН. При охлаждении раствора выпали кристаллы бертолетовой соли, которые внесли в соляную кислоту. Полученное простое вещество прореагировало с железом. Продукт реакции нагрели с новой порцией железа. Составить уравнения описанных реакций.
- 27. К оксиду свинца (IV) при нагревании прибавили концентрированную соляную кислоту. Выделившийся газ пропустили через нагретый раствор едкого кали. Соль кислородсодержащей кислоты, выпадающей в осадок при охлаждении раствора, отделили и высушили. При нагрева-

нии полученной соли с соляной кислотой выделяется ядовитый газ, а при нагревании в присутствии диоксида марганца — газ, входящий в состав атмосферы.

- 28. Газообразный продукт взаимодействия сухой поваренной соли с концентрированной серной кислотой ввели в реакцию с раствором перманганата калия. Выделившийся газ пропустили через раствор сульфида натрия. Выпавший осадок жёлтого цвета растворили в концентрированном растворе гидроксида натрия. Составить уравнения описанных реакций.
- 29. Кристаллический хлорид калия обработали концентрированной серной кислотой и полученную соль добавили в раствор гидроксида калия. В полученный раствор прилили раствор хлорида бария. Выпавший осадок смешали с углём и прокалили. Составить уравнения описанных реакний.
- 30. Оксид железа (III) сплавили с поташом. Полученный продукт внесли в воду. Выпавший осадок растворили в иодоводородной кислоте. Выделившийся галоген реагирует с тиосульфатом натрия. Составить уравнения описанных реакший.
- 31. Йод обработали хлорноватой кислотой. Продукт реакции осторожно нагрели. Образующийся оксид реагирует с угарным газом с образованием двух веществ простого и сложного. Простое вещество растворяется в тёплом щелочном растворе сульфита натрия. Составить уравнения описанных реакций.

- 32. Оксид хрома (III) сплавили с сульфитом калия и продукт реакции внесли в воду. Выпавший осадок добавили в раствор едкого натра и пропустили хлор; в результате образовался раствор жёлтого цвета. К нему добавили сероводородную воду и получили осадок. Составить уравнения описанных реакций.
- 33. Вещество, полученное на аноде при электролизе раствора иодида натрия, ввели в реакцию с калием. Продукт реакции нагрели с концентрированной серной кислотой и выделившийся газ пропустили через горячий раствор хромата калия. Составить уравнения описанных реакций.
- 34. Газ, полученный при взаимодействии хлористого водорода с горячим раствором хромата калия, взаимодействует с железом. Продукт реакции растворили в воде и добавили к нему сульфид натрия. Более лёгкое вещество из образовавшихся нерастворимых соединений отделили, ввели в реакцию с концентрированной серной кислотой при нагревании. Составить уравнения описанных реакций.
- 35. Железо нагрели в токе хлора. Полученное вещество растворили в воде, добавили к раствору кальцинированную соду. Выпавший осадок отделили, добавили к нему щелочной раствор гипохлорита натрия, смесь нагревали до полного растворения осадка. Из полученного раствора под действием хлорида бария выпадает фиолетовый осадок. Составить уравнения описанных реакций.

- 36. К оксиду марганца (IV) при нагревании прибавили концентрированную соляную кислоту. Выделившийся газ пропустили через холодный раствор КОН и разделили полученную смесь на две части. К одной части полученного раствора прибавили раствор нитрата серебра, при этом образовался белый осадок. Ко второй части полученного раствора прибавили раствор иодида натрия, при этом образовался осадок тёмного цвета. Составить уравнения описанных реакний.
- 37. При взаимодействии в сернокислой среде 17,4 г диоксида марганца с 58 г бромида калия при 77%-ном выходе выделился бром. Какой объём пропена может вступить в реакцию с полученным количеством брома?²⁴

²⁴ См. Самоучитель 1, с. 181, 197 и 292.

Система повторения изученного материала

- 1. Прочитайте внимательно повторяемую главу, отвечая на вопросы и выполняя все упражнения в тексте главы.
- 2. Составьте (на память) таблички, в которых отразите следующее:
- 2.1. Строение атома изучаемого элемента (указать распределение валентных электронов), сделать вывод о принадлежности данного элемента к металлам или неметаллам, определить его валентные состояния (степени окисления).
- 2.2. Описать свойства *простого* вещества, указав его агрегатное состояние, цвет и составив уравнения *возможных* реакций:
 - с кислородом;
 - с водородом;
 - с металлами (для неметаллов) или с неметаллами (для металлов);
 - с водой;
 - с кислотами или со щелочами;
 - растворами солей.
- 2.3. Описать свойства важнейших соединений (водородных соединений, оксидов, гидроксидов, солей). При этом вначале следует определить характер (кислотный или основный) данного соединения, а затем, вспомнив свойства соединений этого класса, составить необходимые уравнения реакций.

- 2.4. Указать способ получения простого вещества и его важнейших соединений.
- 2.5. Написать уравнения качественных реакций, указать их эффект.

См также введение.

Упражнения для повторения

1. Какие из следующих химических элементов:

O; H; Be; Cu; N

имеют

- а) только положительные степени окисления (укажите их);
- б) одинаковое число неспаренных электронов в основном состоянии.
- **2.** Установите соответствие между веществом и его потребительскими свойствами:

Вещество Свойства А) ртуть (парыі); 1) хранится отдельно от горючих и легковоспламеняющихся веществ; Б) перманганат 2) ядовитое вещество; калия; В) гидрокарбонат 3) используется для натрия; приготовления пищи; Γ) азотная кислота. 4) нельзя хранить в ёмкости с притёртой пробкой; 5) безвредное вещество.

- **3.** Из предложенного перечня выберите два вещества, которые реагируют друг с другом:
 - а) алюминий и разбавленная азотная кислота;
 - б) алюминий и холодная концентрированная серная кислота;

- в) калий и надпероксид калия;
- г) бром и хлорид натрия;
- д) медь и разбавленная серная кислота.
- **4.** Установить соответствие между реагирующими веществами и продуктами реакции:

Реагирующие вещества Продукты реакции A) $NaOH + I_2$ 1) $NaI + H_2O + O_2$ 5) $Br_2 + I_2$ 2) BrI_3 8) $NaOH + NO_2$ 3) IBr_3 7) $NaOH + NO_2 + NO$ 4) $NaNO_2 + H_2O$ 5) $NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$ 6) $NaI + H_2O + NaIO_3$

5. Установить соответствие между формулой вещества и реакцией среды его раствора:

 Вещество
 Среда раствора

 A) CaH2
 1) нейтральная;

 Б) Cl2
 2) щелочная;

 B) NH3
 3) кислая.

 Г) H2S

6. К раствору сульфата трёхвалентного хрома добавили кальцинированную соду. Выделившийся осадок отделили, перенесли в раствор едкого натра, добавили бром и нагрели. После нейтрализации продуктов реакции серной кислотой раствор приобретает оранжевую окраску, которая переходит в зелёную после пропускания через раствор сернистого газа. Составьте уравнения описанных реакций.

- 7. Азотную кислоту нейтрализовали пищевой содой, нейтральный раствор осторожно выпарили и остаток прокалили. Полученное вещество внесли в подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия, который при этом обесцветился. Азотсодержащий продукт реакции поместили в раствор едкого натра и добавили цинковую пыль, при этом выделился газ с характерным запахом. Составить уравнения описанных реакций.
- 8. Иодоводородную кислоту нейтрализовали пищевой содой. Полученная соль прореагировала с раствором, содержащим дихромат натрия и серную кислоту. Полученное простое вещество реагирует с алюминием. Продукт реакции растворили в воде и смешали с раствором сульфида натрия: в результате образовался осадок и выделился газ. Составьте уравнения описанных реакций.

Качественные реакции на катионы, анионы и некоторые вещества

Качественные реакции — это процессы, в результате которых происходит какой-либо видимый эффект. При помощи этих реакций можно обнаружить ион или вещество в растворе или иной смеси, а также различить вещества. Ознакомьтесь с таблицами, в которых показаны такие реакции, с заданиями ЕГЭ, а затем выполните эти задания.

 Таблица 1

 Качественные реакции на катионы

Ка- тион	Реактив	Уравнение реакции	Эффект
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	CO ₂	$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow$ $\Rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$ $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow$ $\Rightarrow Ca(HCO_3)_2$	Осадок белого цвета, растворимый в избытке ${\bf CO_2}$
	CO ₃ ²⁻	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \psi$	Осадок бе- лого цвета
Ba ²⁺	Хромат натрия Раствор сульфата или серной кислоты	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$	Осадок жёлтого цвета Осадок белого цвета

Продолжение табл. 1

Ка- тион	Реактив	Уравнение реакции	Эффект
Al ³⁺	Раствор щёлочи	$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_{3} \downarrow$ $Al(OH)_{3} + KOH \rightarrow$ $\rightarrow K[Al(OH)_{4}]$	Белый осадок Растворе- ние осадка
Zn ²⁺		$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_{2} \downarrow$ $Zn(OH)_{2} + KOH \rightarrow$ $\rightarrow K_{2}[Zn(OH)_{4}]$	Белый осадок Растворе- ние осадка
Fe ²⁺	Раствор щёлочи	$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2} \downarrow$	Зелёный осадок
Fe ³⁺	Раствор щёлочи Роданид калия	$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3} \downarrow$ $Fe^{3+} + CNS^{-} \rightarrow Fe(CNS)_{3}$	Бурый осадок Кроваво- красный раствор
Cu ²⁺	Раствор щёлочи	$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$	Голубой осадок
Cr ³⁺	Раствор щёлочи	$Cr^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Cr(OH)_{3}$ $Cr(OH)_{3} + KOH \rightarrow$ $\rightarrow K[Cr(OH)_{4}]$	Серо-зелё- ный осадок Ярко-зелё- ный рас- твор
Ag ⁺	PO ₄ ³⁻	$Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4$	Осадок жёлтого цвета
	Cl-	Ag ⁺ + Cl ⁻ → AgCl	Осадок белого цвета
	I-	$Ag^+ + l^- \rightarrow Agl$	Желтова- тый осадок
	\mathbf{S}^{2-}	$Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S$	Осадок чёр- ного цвета

Окончание табл. 1

Ка- тион	Реактив	Уравнение реакции	Эффект
Pb ²⁺	I ⁻ S ²⁻	$Pb^{2+} + l^{-} \rightarrow Pbl_{2}$ $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$	Ярко-жёл- тый осадок Осадок чёр- ного цвета
NH ₄ ⁺	Раствор щёлочи	$NH_4^+ + OH^- \rightarrow \rightarrow NH_3^+ + H_2^-O$	Посинение влажной красной лакмусовой бумажки

Таблица 2

Качественные реакции на анионы

Ион	Реактив	Уравнение реакции	Эффект
CO ₃ ²⁻	кисло- та	$2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$	Сухая смесь «шипит», выделяется газ
SiO ₃ ²⁻	кисло- та	$2H^{+} + SiO_{3}^{2-} \rightarrow H_{2}SiO_{3} \downarrow$	Студенистый осадок
Cl-	Ag ⁺	Ag ⁺ + Cl ⁻ → AgCl	Осадок бело- го цвета
I-	Pb 2+	$Pb^{2+} + l^- \rightarrow Pbl_2$	Ярко-жёлтый осадок
\mathbf{S}^{2-}	Pb ²⁺ , H ₂ O ₂	$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$ $PbS + H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow PbSO_4 + H_2O$	Осадок чёр- ного цвета Осадок бело- го цвета
SO ₃ ²⁻	кисло- та	$2H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow H_2O + SO_2 \uparrow$	Запах

Окончание табл. 2

Ион	Реактив	Уравнение реакции	Эффект
SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$	Осадок бело- го цвета
CrO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4$	Осадок жёл- того цвета
PO ₄ ³⁻	Ag ⁺	$\mathbf{Ag^{+}} + \mathbf{PO_{4}^{3-}} \rightarrow \mathbf{Ag_{3}PO_{4}}$	Осадок жёл- того цвета

Таблица 3 Качественные признаки некоторых веществ

Веще-	Реактив	Уравнение реакции	Эффект
Na	H ₂ O	$Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2 \uparrow$	Взрыв
CO ₂	Извест- ковая вода	$Ca(OH)_{2} + CO_{2} \rightarrow$ $\Rightarrow CaCO_{3} \downarrow + H_{2}O$ $CaCO_{3} + H_{2}O + CO_{2} \rightarrow$ $\Rightarrow Ca(HCO_{3})_{2}$	Осадок белого цвета, рас- творимый в избытке СО ₂
I ₂	Крахмал		Синее окраши- вание
Al	Раствор щёлочи	$Al + OH^{-} \rightarrow$ $\rightarrow [Al(OH)_{4}]^{-} + H_{2} \uparrow$	Раство- рение
Zn		$Zn + OH^{-} \rightarrow$ $\Rightarrow [Zn(OH)_{4}]^{2-} + H_{2} \uparrow$	металла, выделение газа

Окончание табл. 3

Веще-	Реактив	Уравнение реакции	Эффект
NH ₃	Влажная красная лакмусо- вая бу- мажка	NH ₃ + H ₂ O ₹ ₹ NH ₄ + OH	Резкий запах Лакмус синеет
H ₂ S			Запах тух-
SO ₂			Запах жжёной резины
NO ₂			Бурый газ

Окрашивание пламени некоторыми ионами

Соединения некоторых металлов изменяют окраску пламени. Соединения

- натрия окрашивают пламя в жёлтый цвет, лития в красный;
- калия и цезия в фиолетовый; рубидия в рубиновый;
- кальция в кирпично-красный; бария в сине-зелёный.

Задания ЕГЭ

1. Установите соответствие между реагирующими веществами и признаком протекающей между ними реакцией:

ними реакцией:

1.1. Реагирующие Признаки реакций

A) $Na_3[Cr(OH)_6] + H_2O_2$ 1) изменение окраски осадка;

Б) $Fe(OH)_2 + H_2O_2$ 2) растворение вещества;

вещества

B) Fe(OH)₂ + HCl3) выделение бурого газа;

 Γ) Fe(OH)₃ + HNO₃ 4) изменение окраски раствора;

5) видимых признаков реакции нет.

1.2. Реагирующие Признаки реакций вешества

A) $(NH_4)_2Cr_2O_7 + NaOH$ 1) образование раствора зелёного цвета;

Б) ${\rm KMnO_4 + Na_2SO_3 +} \ \ \, 2)$ образование ${\rm + H_2O}$ раствора жёлтого цвета;

314 Задания ЕГЭ

> B) $KMnO_4 + Na_5SO_3 + KOH$ 3) обесцвечивание раствора;

$$\Gamma) \text{ KMnO}_4 + \text{Na}_2 \text{SO}_3 + \\ + \text{H}_2 \text{SO}_4$$

- 4) образование осадка и обеспвечивание раствора;
- 5) видимых признаков реакции нет.

1.3. Реагирующие вещества

Признаки реакций

- Б) AgNO, + NaCl B) AgNO₃ + CuSO₄
- Γ) AgNO₂ + H₂S
- A) $AgNO_3 + Na_3PO_4$ 1) осадок белого цвета;
 - 2) осадок жёлтого цвета;
 - 3) осадок чёрного цвета;
 - 4) осадок красного цвета;
 - 5) видимых признаков реакции нет.
- 1.4. Реагирующие вещества

Признаки реакций

- A) HBr(p-p) и KOH(p-p)
- 1) растворение осадка;
- Б) Zn(OH), и KOH(p-p)
- 2) образование осадка;
- B) KMnO₄ и H₂S
- 3) изменение окраски раствора;
- Г) AlCl, и AgNO,
- 4) выделение газа;
- 5) видимых признаков реакции нет.

Задания EГЭ **315**

2. Установить соответствие между веществами и реагентами, при помощи которых их можно различить:

2.1. Вещества	Реагент
A) $BaSO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2$	1) H ₂ SO ₄ (разб.)
Б) BaCl ₂ и MgCl ₂	2) HCl(разб.)
B) AgNO ₃ и KNO ₃	3) вода
Г) Na ₂ O и MgO	4) NaNO ₃
	5) HNO ₃ (конц.)
	_
2.2. Вещества	Реагент
2.2. <i>Вещества</i> A) HCl и HNO ₃	<i>Реагент</i> 1) Ва
,	
A) HCl и HNO ₃	1) Ba
A) HCl и HNO ₃ Б) Na ₂ SO ₄ и MgSO ₄	1) Ba 2) AgBr
A) HCl и HNO ₃ Б) Na ₂ SO ₄ и MgSO ₄ В) Fe и Ca	1) Ba 2) AgBr 3) Cu

- 3. В пробирку с раствором соли X, окрашивающей пламя в фиолетовый цвет, добавили несколько капель раствора вещества У. В результате образовался жёлтый осадок. Из предложенного перечня выберите вещества X и У, которые могут давать описанный эффект:
 - А) фосфат калия;
 - Б) нитрат серебра;
 - В) хлорид меди;
 - Г) серная кислота;
 - Д) гидроксид бария.
- **4.** К раствору вещества добавили серной кислоты, в полученную смесь опустили медную фольгу и нагрели. Раствор окрасился в бурый цвет, поввился резкий запах. В растворе находятся ионы:

316 Задания ЕГЭ

- 1) сульфат;
- 2) карбонат;
- 3) нитрат;
- 4) фосфат.
- 5. При нагревании смеси нитрата аммония и гидроксида бария выделился газ. Этот газ пропустили через водный раствор сульфата хрома, в результате образовался осадок. Его нагрели с концентрированным раствором, который содержал пероксид водорода и щёлочь, в результате раствор приобрёл жёлтый цвет. При добавлении к полученной смеси раствора серной кислоты окраска стала оранжевой. Составьте уравнения описанных реакций.
- 6. К нерастворимой в воде соли белого цвета, которая встречается в природе в виде широко используемого в строительстве и архитектуре минерала, прилили соляную кислоту. В результате соль растворилась и выделился газ, при пропускании которого через известковую воду выпал осадок белого цвета, растворившийся при дальнейшем пропускании газа. При кипячении полученного раствора выпадает осадок и выделяется газ. Составить уравнения четырёх описанных реакций.

Тривиальные названия некоторых неорганических соединений

- Алмаз, графит, карбин, фуллерен углерод (аллотропные модификации);
- аммиачная селитра нитрат аммония;
- боксит, глинозём оксид алюминия;
- веселящий газ оксид азота (I);
- вода оксид водорода;
- гашёная известь, известковая вода гидроксид кальция;
- глауберова соль десятиводный кристаллогидрат сульфата натрия;
- графит углерод (аллотропная модификация);
- едкий натр гидроксид натрия;
- едкое кали гидроксид калия;
- калийная селитра нитрат калия;
- кальцинированная (стиральная) сода карбонат натрия;
- карбин углерод (аллотропная модификация);
- каустическая сода (едкий натр) гидроксид натрия;
- кварц оксид кремния;
- кристаллическая сода десятиводный кристаллогидрат карбоната натрия;
- ляпис нитрат серебра;
- малахит основной карбонат меди (II);
- медный купорос пятиводный кристаллогидрат сульфата меди (II);
- мел, мрамор, известняк карбонат кальция;
- нашатырный спирт гидроксид аммония;

- нашатырь хлорид аммония;
- негашёная известь оксид кальция;
- песок, кремнезём, кварц оксид кремния;
- пирит дисульфид железа (II);
- пиролюзит диоксид марганца;
- питьевая сода гидрокарбонат натрия;
- поваренная соль хлорид натрия;
- поташ карбонат калия;
- силикатный клей силикат натрия;
- угарный газ оксид углерода (II);
- углекислый газ оксид углерода (IV);
- сернистый газ оксид серы (IV);
- фуллерен углерод (аллотропная модификация).

Составьте химические формулы этих соединений; запомните их названия!

Литература

- 1. Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие. М.: КНОРУС, 2012. 752 с.
- 2. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: в 2 томах. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Т. 1. 652 с.
- 3. Некрасов Б. В. Основы общей химии: в 2 томах. М.: Химия, 1973. 656 с.
- 4. Полинг Л. Общая химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 846 с.
 - 5. Химическая энциклопедия: в 5 т. T. 1. M., 1988.
- 6. Неорганическая химия. Энциклопедия школьника / гл. ред. И. П. Алимарин. М.: Советская Энциклопедия, 1975. 384 с.

Издание для дополнительного образования

Евгения Николаевна Френкель

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию

Подписано в печать 14.09.2017. Формат $84 \times 108/32$. Усл. печ. л. 16,8. Тираж экз. Заказ №

Общероссийский классификатор продукции OK-005-93, том 2—953000, книги, брошюры.

OOO «Издательство АСТ» 129085, г. Москва, Звездный бульвар, д. 21, стр. 1, комн. 39

Макет подготовлен редакцией





Е. Н. Френкель — автор многочисленных учебных пособий, разработала свою, оригинальную методику обучения, где главный упор делается не на зубрежку, а на понимание предмета, умение мыслить, сопоставлять, анализировать и делать выводы. Поэтому ее ученики за короткое время осваивают и усваивают то, что в школе изучают два-три года. Самоучителями автора уже воспользовались сотни людей, и не только в России.

Почему этот самоучитель так популярен:

в книге есть множество схем химических реакций, которые позволяют быстро усвоить материал

текст построен так, что вы получаете информацию и сразу же выполняете задания в режиме «вопрос — ответ»

все задания взяты из сборников «Федерального института педагогических измерений» (ФГБНУ «ФИПИ»)

после каждой главы даны упражнения и задачи, которые закрепляют полученные знания

Методика, которая делает обучение увлекательным!



