

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Авторы-составители:
Кожина Л.Ф., Чернозубова Е.В.

Кислород и его бинарные соединения

Учебно-методическое пособие

Саратов
2016

УДК 543

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Чернозубова Е.В. Кислород и его бинарные соединения. Учебно-методическое пособие [электронный ресурс]-2015. - 46 с.

Учебно-методическое пособие содержит материал, основанный на обсуждении данных электронного строения атома кислорода, молекул кислорода, озона, пероксида водорода, пероксидов и надпероксидов металлов, оксидов водорода и различных элементов. Рассмотрены кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений.

Пособие рекомендуется для студентов Института химии СГУ, обучающихся по направлению подготовки «Техносферная безопасность». Может быть полезным студентам, обучающимся по другим направлениям подготовки.

Рекомендуют

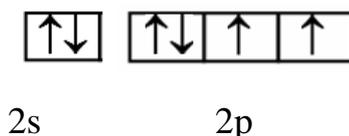
Кафедра общей и неорганической химии СГУ
НМС Института химии СГУ

Рецензент

К.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии СГУ
Захарова Т.В.

КИСЛОРОД

Кислород – элемент VI группы главной подгруппы таблицы Д.И. Менделеева. Обозначается символом O (от лат. Oxygenium). Порядковый номер элемента равен 8, молярная масса 15,999 г/моль. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$. Валентные электроны располагаются на втором энергетическом уровне, имеющем s- и p-орбитали, и число валентных электронов равно номеру группы:



Знаете ли Вы, что...



официально считается, что кислород был открыт английским химиком Джозефом Пристли 1 августа 1774 года путём разложения оксида ртути в герметично закрытом сосуде (Пристли направлял на это соединение солнечные лучи с помощью мощной линзы): $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2\uparrow$

Однако Пристли первоначально не понял, что открыл новое простое вещество, он считал, что выделил одну из составных частей воздуха (и назвал этот газ «дефлогистированным воздухом»). О своём открытии Пристли сообщил выдающемуся французскому химику Антуану Лавуазье. В 1775 году А. Лавуазье установил, что кислород является составной частью воздуха, кислот и содержится во многих веществах.

Несколькими годами ранее (в 1771 году) кислород получил шведский химик Карл Шееле. Он прокаливал селитру с серной кислотой и затем разлагал получившийся оксид азота. Шееле назвал этот газ «огненным воздухом» и описал своё открытие в изданной в 1777 году книге (именно потому, что книга опубликована позже, чем сообщил о своём открытии Пристли, последний и считается первооткрывателем кислорода). Шееле также сообщил о своём опыте Лавуазье.

А. Лавуазье, воспользовавшийся информацией от Пристли и Шееле, окончательно разобрался в природе полученного газа. Его работа имела громадное значение, потому что благодаря ей была ниспровергнута господствовавшая в то время и тормозившая развитие химии флогистонная теория. Лавуазье провёл опыт по сжиганию различных веществ и опроверг теорию флогистона, опубликовав результаты по весу сожженных элементов. Вес золы превышал первоначальный вес элемента, что дало Лавуазье право утверждать, что при горении происходит химическая реакция (окисление) вещества, в связи с этим масса исходного вещества увеличивается, что опровергает теорию флогистона.

Таким образом, заслугу открытия кислорода фактически делят между собой Пристли, Шееле и Лавуазье.

Вернемся к строению атома кислорода и обсудим, **какими квантовыми числами характеризуются валентные электроны атома кислорода**. Итак, строение электронной оболочки атома кислорода отражается электронной конфигурацией ${}_{8}\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$. Валентные электроны расположены на 2 энергетическом уровне, следовательно, главное квантовое число $n = 2$. При $n = 2$, орбитальное квантовое число l принимает значения: $l = 0$ (s -подуровень) и $l = 1$ (p -подуровень). При $l = 0$ магнитное квантовое число $m_l = 0$, а при $l = 1$ магнитное квантовое число $m_l = -1, 0, +1$.

Электроны, находящиеся на $2s$ -подуровне характеризуются следующими квантовыми числами:

1-й электрон	$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$
2-й электрон	$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = -1/2$

Электроны, находящиеся на $2p$ -подуровне характеризуются следующими квантовыми числами:

1-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1$	$m_s = +1/2$
2-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$
3-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = +1$	$m_s = +1/2$
4-й электрон	$n = 2$	$l = 1$	$m_l = -1$	$m_s = -1/2$

Наличие двух неспаренных электронов на p -подуровне обеспечивает их участие в образовании ионных или ковалентных связей с другими атомами. Механизм образования связей – обменный. Наличие двух неподеленных электронных пар сообщает атому максимальную валентность, равную 4. Способность атома кислорода участвовать в образовании более двух химических связей проявляется, например, в соединениях: CO , аквакомплексах металлов (таких как $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), при образовании межмолекулярных водородных связей. Эта способность обусловлена наличием у атома кислорода неподеленных электронных пар и образованием химической связи по донорно-акцепторному механизму.

Кислород относится к числу самых электроотрицательных элементов Периодической системы (имеет значение электроотрицательности 3,5 и уступает только фтору). Кислород никогда не проявляет максимальной степени окисления +6, характерной для VI группы. В соединениях кислород чаще всего проявляет степень окисления -2. Исключение составляют:

- пероксиды (-1);
- надпероксиды (-1/2);
- неорганические озониды (-1/3);
- ион диоксигенила (+1/2);
- дифторид кислорода (+2);
- монофторид кислорода (+1).



Знаете ли Вы, что...

квантовохимические расчеты предсказывают устойчивое существование иона трифторгидроксония OF^{3+} . Если этот ион действительно существует, то степень окисления кислорода в нем будет равна +4.

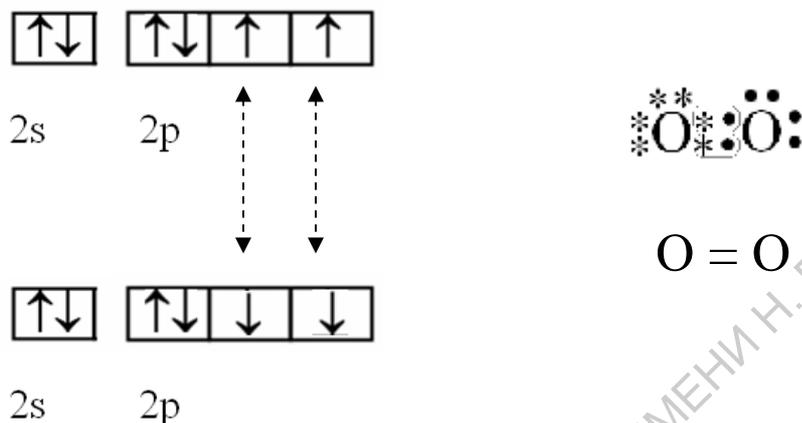
Аллотропные модификации кислорода

Элементу кислород соответствуют два простых вещества: кислород O_2 и озон O_3 (две аллотропные модификации кислорода, обусловленные разным числом атомов в молекуле).

	Кислород O_2	Озон O_3
Газ	Газ, не имеет цвета, вкуса и запаха; малорастворим в воде: в 100 объемах воды при $0^\circ C$ растворяется 4,89; при $20^\circ C$ – 3,16; при $100^\circ C$ – 1,70 объема O_2 соответственно. Растворимость в органических растворителях – на порядок выше. Двухатомная симметричная молекула, энергия связи 494 кДж/моль. Проявляет свойства окислителя.	Газ, синего цвета, ядовит, имеет характерный резкий запах. Имеет угловое строение (sp^2 -гибридизация), угол связи 117° ; молекула диамагнитна; полярная молекула; растворимость в воде лучше, чем O_2 ; магнитный момент 0,54 Д. Неустойчивый, взрывоопасен, более сильный окислитель чем O_2 .
Жидкость	$T_{кип.} = -183^\circ C$; бледно-голубая жидкость. Между молекулами осуществляются слабые дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы.	$T_{кип.} = -112^\circ C$; темно-синяя жидкость. Между молекулами осуществляется диполь-дипольное взаимодействие.
Твердое состояние	$T_{пл} = -219^\circ C$; кристаллы сине-голубого цвета. Молекулярное строение.	$T_{пл} = -193^\circ C$; темно-фиолетовые кристаллы. Молекулярное строение.

Строение кислорода O₂

С позиций метода валентных связей молекулярный кислород имеет двойную связь (одна σ -связь и одна π -связь) O=O, в образовании которых принимают участие неспаренные электроны $2p$ -подуровня каждого атома.



Кислород должен обладать *диамагнитными* свойствами (отсутствие неспаренных электронов). Однако экспериментально установлено, что жидкий и газообразный кислород обладают **парамагнитными** свойствами. Это несоответствие можно объяснить с точки зрения метода молекулярных орбиталей.

В образовании молекулярных орбиталей (МО) принимают участие электроны $2s$ - и $2p$ -подуровней. От каждого атома по 6 валентных электронов, в сумме 12 электронов. Согласно правилу минимума энергии и правилу Гунда происходит заселение МО, два электрона на двух одинаковых по энергии орбиталях молекулы в основном состоянии должны иметь максимальный суммарный спин. Поэтому у молекулы кислорода имеется два неспаренных электрона и именно они обуславливают **парамагнетизм** молекулярного кислорода. Такое электронное строение молекулярного парамагнитного кислорода называют **триплетным**. Если при возбуждении (химическом или фотохимическом) **неспаренные электроны** приобретают **противоположный спин** и располагаются **на одной из двух вырожденных π -орбиталей**; или **занимают две разные орбитали**, возникает **синглетное** состояние кислорода. Т.е. существует 2 синглетных состояния кислорода, которые имеют нулевой спин, но различаются между собой энергией связи; и соответственно химической активностью молекулы кислорода.

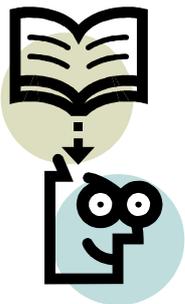
Диаграммы МО молекулы O₂

Триплетное состояние	Синглетное состояние (I)	Синглетное состояние (II)

Диаграммы МО различных частиц

O ₂ ²⁻	O ₂ ⁻¹	O ₂	O ₂ ⁺
Кратность связи = (8-6)/2 = 1	Кратность связи = (8-5)/2 = 1,5	Кратность связи = (8-4)/2 = 2	Кратность связи = (8-3)/2 = 2,5

Как известно, кратность связи рассчитывается как полуразность чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Уменьшение числа электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях приводит к увеличению кратности связи, т.е. к уменьшению длины связи между атомами.



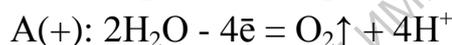
Знаете ли Вы, что...

кислород сравнительно мало растворим в воде. Однако если бы весь растворенный в воде кислород перешел в атмосферу, то он занял бы огромный объем – 10 млн км³ (н.у.). Это примерно 1% всего кислорода в атмосфере. Образование на Земле кислородной атмосферы обусловлено процессами фотосинтеза: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{h}\nu} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

Получение кислорода

В **промышленности** кислород получают: сжижением и дистилляцией жидкого воздуха, электролизом воды.

При электролизе воды на катоде и на аноде разряжается вода:



Суммарное молекулярно-ионное уравнение:



Продуктами электролиза воды являются водород H_2 и кислород O_2 :



Для увеличения электропроводности воды добавляют раствор сильного электролита, например серной кислоты.

В **лаборатории** кислород можно получить термическим разложением некоторых солей кислородсодержащих кислот, оксидов и пероксидов:

- перманганата калия:



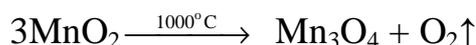
- манганата калия:



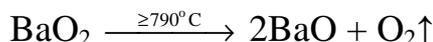
- бертолетовой соли (хлората калия):



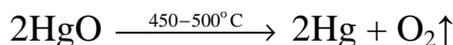
- оксида марганца (IV):



- пероксида бария:



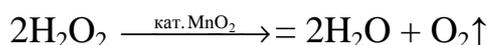
- оксида ртути:



- нитрата калия:



- пероксида водорода:



- пероксида и надпероксида калия:



Выделение кислорода доказывают по вспыхиванию тлеющей лучинки.

Химические свойства кислорода

Окислительные свойства молекулярного кислорода связаны с тем, что нейтральный атом кислорода, присоединяя $2e^-$, превращается в отрицательно заряженный двухзарядный ион O^{2-} , имеющий устойчивую 8-электронную конфигурацию. Такие ионы действительно существуют в ряде соединений. Например, оксид кальция состоит из ионов кальция Ca^{2+} и O^{2-} . Поэтому расплав оксида кальция обладает заметной электропроводностью, и, если электролиз расплава проводить в вакууме, на катоде выделяется металлический кальций, а на аноде – молекулярный кислород.

В большинстве кислородных соединений связь между атомами кислорода и других элементов имеет в значительной мере ковалентный характер. В кислородных соединениях щелочных элементов все же присутствует ковалентная составляющая, хотя ион O^{2-} является одним из наименее поляризующихся анионов. О поляризационном взаимодействии свидетельствует углубление окраски соединений, реально образующихся при сжигании щелочных металлов на воздухе:

Li_2O - оксид лития, белый

Na_2O_2 – пероксид, светло-желтый

KO_2 – надпероксид, оранжевый

RbO_2 – надпероксид, темно-коричневый

CsO_2 – надпероксид, желтый

Растущая в ряду щелочных катионов деформируемость ионов Э^+ приводит к стабилизации надпероксидов, неустойчивых в случае элементов металлов других групп периодической системы. Этим же и обусловлена стабильность озонидов для тяжелых щелочных металлов.

Молекулярный кислород непосредственно окисляет все элементы, кроме галогенов и благородных газов. Даже такие химически инертные металлы, как золото и платина, реагируют с кислородом: их поверхность покрыта тон-

чайшей пленкой оксидов. Реакции с участием O_2 в большинстве случаев экзотермичны, часто протекают в режиме горения, иногда – взрыва.

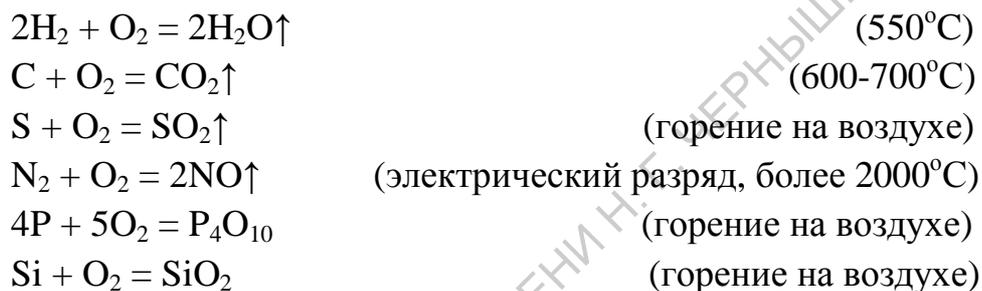
Окисление щелочных металлов:



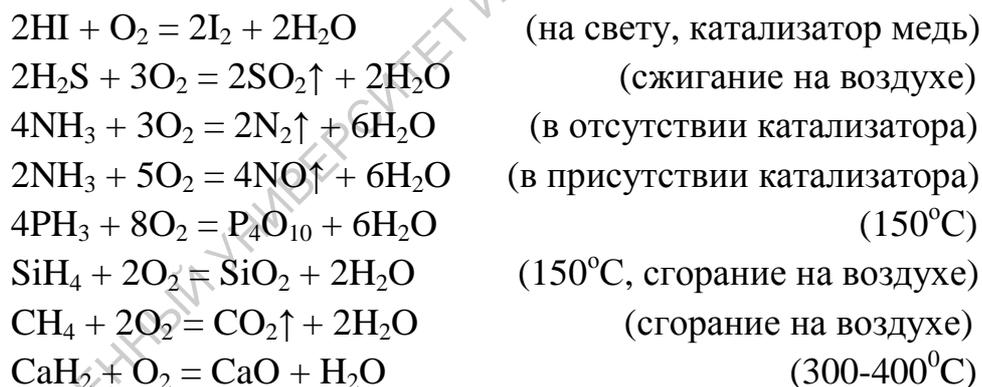
Окисление всех металлов:



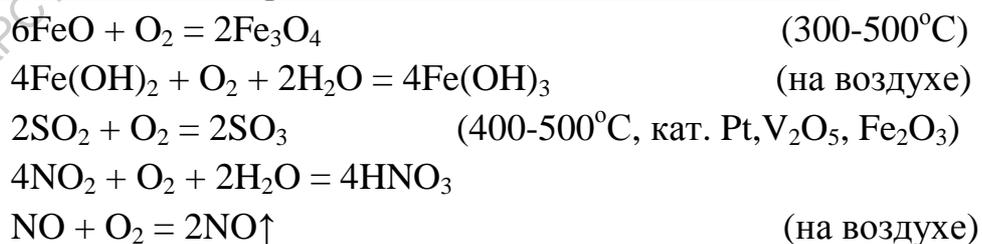
Окисление неметаллов, кроме галогенов и благородных газов:



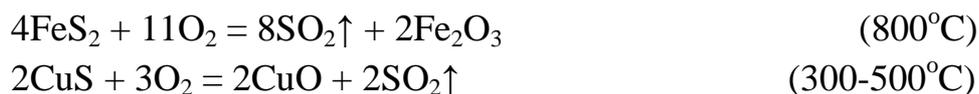
Окисление водородных соединений неметаллов и металлов:



Окисление низших оксидов и гидроксидов неметаллов и металлов:



Окисление сульфидов металлов:

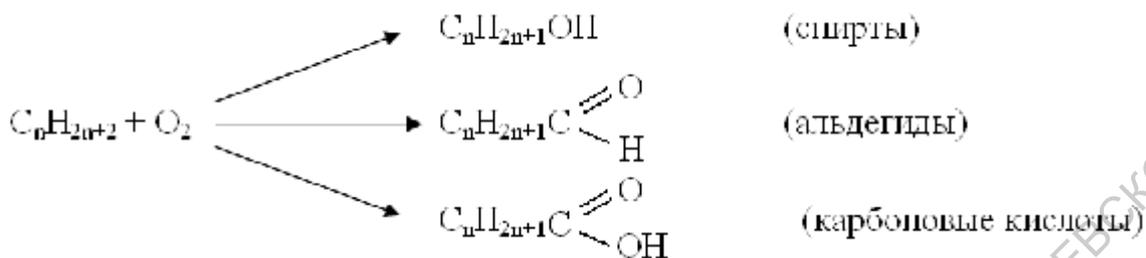


Окисление органических веществ:

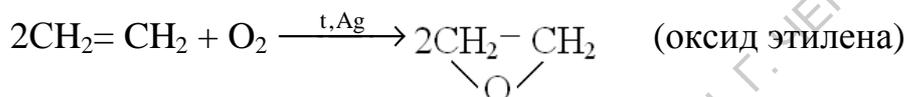
все органические вещества горят, окисляясь кислородом воздуха. Продуктами окисления являются углекислый газ CO_2 , вода H_2O . Продуктами окисления различных элементов, входящих в состав органических соединений являются также NaI_2 , N_2 , P_4O_{10} , SO_2 . Кроме реакций полного (не регулируемо-

го) окисления возможны реакции неполного регулируемого (каталитического) окисления.

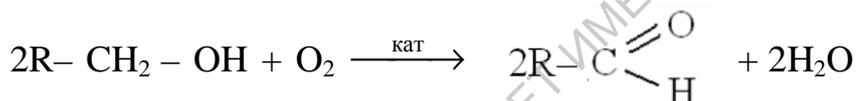
- каталитическое окисление алканов:



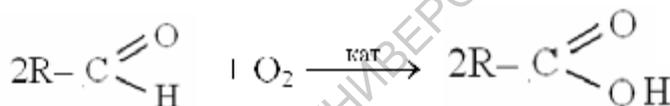
- каталитическое окисление алкенов:



- каталитическое окисление спиртов:



- каталитическое окисление альдегидов:

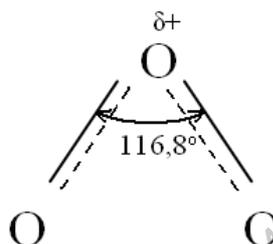


Применение кислорода

Для промышленности кислород необходим при производстве металлов (обжиг руды). В этом процессе используется чистый кислород, а не воздух, чтобы не тратить энергию на нагревание азота (примеси, содержащейся в воздухе). Для производства 1т стали требуется приблизительно 1т кислорода.

ОЗОН O₃

Атомы кислорода в молекуле озона расположены в вершинах равнобедренного треугольника. Такое строение молекулы озона позволяет предположить sp^2 -гибридизацию АО центрального атома кислорода. **Диамagnetизм** озона объясняют делокализацией неспаренных электронов по системе π -связей между центральным и концевыми атомами кислорода. Порядок связи O - O считают равным 1,5. Молекула полярна, дипольный момент – 0,5337 D, приблизительно втрое меньше, чем у воды. Центральный атом кислорода несет положительный заряд ($\delta+$).



Молекула озона содержит ковалентные неполярные связи, но молекула в целом полярная!

Знаете ли Вы, что...

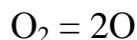


на высоте около 25 км содержание озона в стратосфере изменяется в зависимости от географической широты и времени года



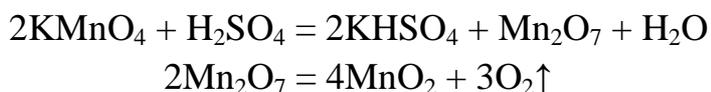
Получение озона

Озон получают в плазме электрического разряда. В атмосфере озон образуется в результате фотодиссоциации двухатомных молекул кислорода и последующего взаимодействия атомов кислорода с молекулой кислорода:

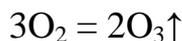


В *лабораторных* условиях для получения озона в небольшом количестве используют взаимодействие концентрированной серной кислоты с пер-

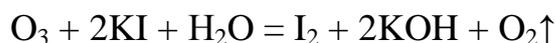
манганатом калия: на керамическую плитку помещают небольшое количество кристаллов перманганата калия горкой с углублением. В углубление с помощью пипетки капают концентрированную серную кислоту. При этом происходят реакции:



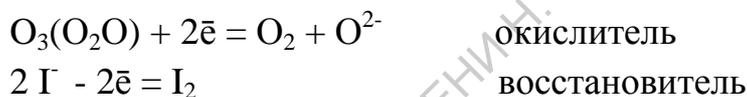
и одновременно образуется озон:



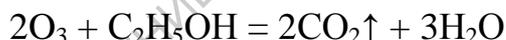
Выделяющийся озон окисляет иодид-ионы на иодкрахмальной влажной бумаге, закрепленной в длинном пинцете. Происходит образование иодкрахмального комплекса синего цвета, что доказывает выделение озона:



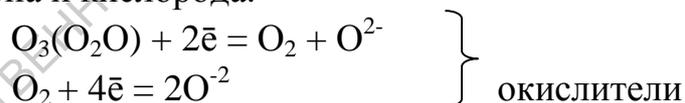
Уравнение электронного баланса имеет вид:



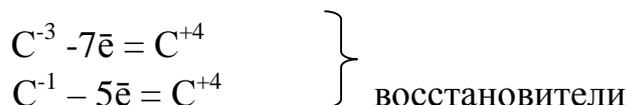
Приведенная реакция является качественной для обнаружения озона. Если к взаимодействующим на керамической плитке веществам поднести длинную стеклянную палочку с ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом, то происходит возгорание спирта. Этот опыт хорошо иллюстрирует высокую окислительную способность озона:



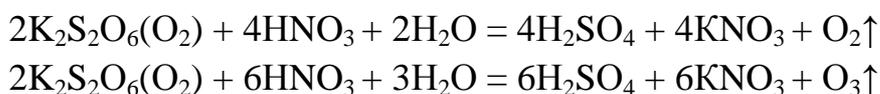
Уравнение электронного баланса отражает проявление окислительных свойств атомами озона и кислорода:



и восстановительных свойств атомами углерода (в различных степенях окисления):



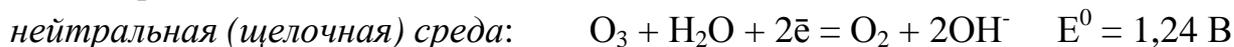
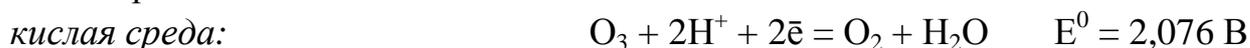
Для получения озона в лаборатории можно также использовать взаимодействие пероксидисульфата калия с концентрированной азотной кислотой. В большую пробирку помещают кристаллический пероксидисульфат и приливают концентрированную (67%) азотную кислоту. Выделение озона обнаруживают с помощью иодкрахмальной бумаги, которая окрашивается в синий цвет за счет образования озона одновременно с кислородом:



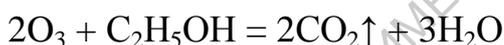
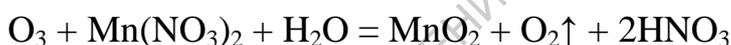
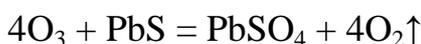
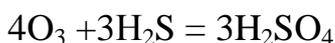
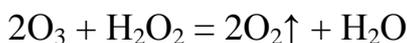
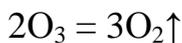
$\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ – эта реакция позволяет считать пероксиды солями слабой кислоты H_2O_2 .

Химические свойства озона

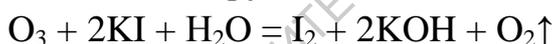
Проявляет сильные окислительные свойства:



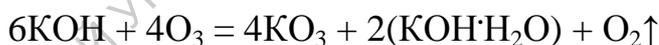
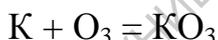
Следует отметить, что озон более сильный окислитель, чем кислород!



Качественная реакция для обнаружения озона:



Озон способен взаимодействовать с металлами или гидроксидами активных металлов с образованием озонидов:



Термическая устойчивость озонидов MO_3 в ряду $Na < K < Rb < Cs$ и $M(O_3)_2$ в ряду $Ca < Sr < Ba$ соответствует возрастанию прочности кристаллической решетки озонидов в группе щелочных и в группе щелочноземельных металлов.

Озониды имеют состав MeO_3 , где $Me - Na, K, Rb, Cs$. Озонид-ион O_3^- парамагнитен; лишний по сравнению с O_3 электрон в ионе O_3^- остается неспаренным. Озониды растворяются в воде с выделением кислорода:



Поглощают углекислый газ воздуха:



(аналогично RbO_3, CsO_3)

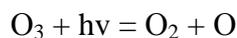
Окисляют серу:



Знаете ли Вы, что...



общая масса озона в атмосфере составляет примерно 3,3 млрд т. Важной особенностью озона является его способность поглощать жесткое ультрафиолетовое излучение Солнца:



Озон стратосферы выполняет защитную функцию и разрушение озонового слоя представляет опасность для всего живого. Зона с максимальными значениями концентрации озона находится на высотах от 15 до 35 км. Много это или мало? Судите сами. Если весь озон «собрать» у поверхности Земли при нормальной температуре и давлении, то получится газовый слой толщиной всего лишь 3 мм! И к тому же, озон распределен в атмосфере неравномерно – над тропиками его меньше, чем над полюсами планеты.

Значительный вклад в процесс разрушения озона вносят цепные процессы, протекающие с участием гидроксидных радикалов, оксидов азота, соединений хлора (фреонов) и брома. Понятие «озоновой дыры» связывают с уменьшением общего содержания озона во всех областях атмосферы над определенной территорией. Над Антарктидой явление «озоновой дыры» носит ярко выраженный сезонный характер и проявляется лишь в весенний период.

Страны, подписавшие Монреальский протокол, взяли на себя обязательства о сокращении и прекращении производства фреонов, тетрахлорметана, 1,1,1-трихлорэтана и галлонов (бромированных галогеналканов для тушения пожаров).

Применение O₃

Озониды используют в промышленности, в различных объектах науки и техники в качестве сильных окислителей и источников кислорода. Озон используют для очистки питьевой воды и для обезвреживания сточных вод; для деодорации (устранения неприятного запаха) установок биологической очистки стоков и газообразных выбросов в животноводстве и птицеводстве; для ускорения старения алкогольных напитков в виноделии.

Озон – токсичное вещество (ПДК 0,1 мг/м³), в нижних слоях атмосферы опасен для здоровья людей.

БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДА

Единого мнения о том, какие вещества относятся к **бинарным** соединениям в настоящее время нет. Существует несколько определений бинарных соединений.



Тип химической связи в бинарных кислородных соединениях меняется от преимущественно ионного до преимущественно ковалентного.

Устойчивое состояние электронной оболочки атомов кислорода (электронный октет, 8 электронов) достигается различными способами:

- атом кислорода образует две одинарные ковалентные (полярные) σ -связи, например в молекуле воды H_2O ;
- образование одной σ - и одной π -связи, например в молекуле CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$);
- образование иона O^{2-} , существующего в оксидах ионной природы, в оксидах (наиболее активных металлов) щелочных щелочноземельных элементов в результате переноса электронов с металла на кислород;
- для кислорода возможно состояние с тремя и четырьмя одинарными ковалентными связями (образование связей по донорно-акцепторному механизму).

Валентные состояния кислорода очень разнообразны, поэтому химические и физические свойства оксидов сильно различаются.

Вероятность образования кислородных соединений с ионно-ковалентной связью максимальна у элементов-неметаллов с относительно низкой электроотрицательностью. Элементы неметаллы с большей электроотрицательностью образуют оксиды ковалентного характера с молекулярной структурой, а элементы с преобладанием металлических свойств – ионные оксиды, построенные по принципу плотноупакованных ионов O^{2-} .

ОКСИДЫ

Оксиды – бинарные соединения элементов с кислородом (кроме соединений фтора); не образуют соединений с кислородом только He, Ne и Ar. Степень окисления кислорода в оксидах равна – 2.

По составу и химическим свойствам делятся на *основные, кислотные, амфотерные, двойные* и *несолеобразующие* оксиды. Разнообразие оксидов обусловлено тем, что связи кислорода с другими элементами различаются степенью ионности, типом гибридизации атома кислорода, кратностью и прочностью.

Номенклатура оксидов. Согласно международной номенклатуре, разработанной Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) названия оксидов образуются от латинского корня названия кислорода (oxxygenium) с окончанием - *ид* и русского названия элемента в родительном падеже. Если элемент образует несколько оксидов, то в их названиях указывается степень окисления элемента римской цифрой в скобках сразу после названия:

H₂O - оксид водорода, FeO - оксид железа (II),
P₂O₅ - оксид фосфора (V), Fe₂O₃ - оксид железа (III)

Иногда степень окисления не указывают, а к слову "оксид" добавляют приставку, соответствующую греческому числительному, обозначающему число атомов кислорода в формуле (моно-, ди- и т.д.). Употребляется также исторически сложившиеся эмпирические названия оксидов, а в случае ангидридов кислот - еще и названия, показывающие, ангидридом какой кислоты является данный оксид. Для оксида углерода – CO₂ употребляются следующие названия: оксид углерода (IV), диоксид углерода, углекислый газ, ангидрид угольной кислоты.

Выделяют высшие оксиды, в которых элемент проявляет максимальную степень окисления, равную номеру группы. Исключение: фтор, бром и иод, которые не образуют оксидов, аналогичных оксиду хлора Cl₂O₇; полоний не образует оксид, аналогичный SO₃; оксиды астата не получены.

Оксиды делятся на *солеобразующие* (обладающие способностью образовывать соли) и *несолеобразующие* (безразличные).

Оксиды	Несолеобразующие	CO, NO, N ₂ O, SiO, S ₂ O
	Солеобразующие	<i>Основные</i> Li ₂ O, CaO, FeO, MnO
		<i>Амфотерные</i> BeO, ZnO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , PbO, Fe ₂ O ₃
		<i>Кислотные</i> CO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₂ , Mn ₂ O ₇

Несолеобразующие оксиды – оксиды неметаллов, не имеющие кислотных гидроксидов и не вступающие в реакции солеобразования (отличие от основных, кислотных и амфотерных оксидов), например CO , NO , N_2O , SiO , S_2O . Эти оксиды не проявляют кислотно-основных свойств!

По химическим свойствам солеобразующие оксиды делятся на три группы – основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды — продукты полной дегидратации (реальной или условной) основных гидроксидов, например Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO .

Сохраняют химические свойства основных гидроксидов. Основные оксиды образуют металлы в низших степенях окисления, им соответствуют основания.

Большинство основных оксидов представляет собой твёрдые кристаллические вещества ионного характера, поэтому оксиды типичных металлов обладают высокими температурами плавления и кипения. Близость ионных радиусов многих ионов металлов приводит к тому, что часть ионов одного металла в кристаллической решётке оксидов может быть замещена ионами другого металла. Это приводит к тому, что для оксидов часто не выполняется закон постоянства состава и они могут существовать как смешанные оксиды переменного состава.

Кислотные оксиды — продукты полной дегидратации (реальной или условной) кислотных гидроксидов, например CO_2 , SiO_2 , SO_2 , SO_3 , P_2O_5 . Исключение: у оксидов NO_2 и ClO_2 нет соответствующих кислотных гидроксидов, но при взаимодействии со щелочами они образуют две соли, например NaNO_2 и NaNO_3 ; NaClO_2 и NaClO_3 .

Кислотные оксиды образуют неметаллы и переходные металлы в высших степенях окисления, им соответствуют кислоты.

Среди оксидов неметаллов есть газообразные (CO_2 , NO , SO_2), жидкие (Cl_2O , Cl_2O_5) и твердые (B_2O_3 , SiO_2) вещества.

В оксидах связь преимущественно ковалентная, полярность которой тем больше, чем больше разность электроотрицательностей элемента и кислорода. Оксиды с малополярной ковалентной связью имеют кислотный характер. Свойства элементов второго периода мало похожи на свойства своих аналогов третьего и последующих периодов. Примером могут служить диоксиды углерода CO_2 и кремния SiO_2 .

Диоксид углерода CO ₂	Диоксид кремния SiO ₂
газ	очень твердое вещество, плавящееся при 1710°C
молекулярное строение, тип гибридизации центрального атома углерода <i>sp</i> и молекула линейна (O=C=O)	образует непрерывную сетку, в которой нет двойных связей: каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, и каждый атом кислорода в свою очередь связан с двумя атомами кремния, имеет <i>атомную</i> кристаллическую решетку

Амфотерные оксиды – продукты полной дегидратации (реальной или условной) амфотерных гидроксидов, например BeO, ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, PbO, Fe₂O₃ и др. Сохраняют химические свойства амфотерных гидроксидов. Амфотерные оксиды в зависимости от условий проявляют как основные, так и кислотные свойства, т.е. обладают двойственными свойствами.

Знаете ли Вы, что...



инертность по отношению к воде оксида Al₂O₃ возрастает в результате продолжительного прокаливания при высокой температуре и обусловлена прочностью кристаллической структуры.

Среди оксидов также выделяют **двойные оксиды**, они образованы либо атомами одного амфотерного элемента в разных степенях окисления, либо атомами двух разных (металлических, амфотерных) элементов, что и определяет их химические свойства, например, (Fe^{II}Fe^{III}₂)O₄, (Fe^{II}₂Fe^{IV})O₄, (MgAl₂)O₄, (CaTi)O₃.

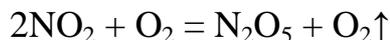
Получение оксидов

Способы получения оксидов зависят от их термической устойчивости. Все устойчивые оксиды можно получать сжиганием простых веществ:



При горении щелочных металлов на воздухе или в кислороде образуются различные кислородные соединения. Только литий образует оксид Li_2O , натрий дает *пероксид* Na_2O_2 , а остальные образуют *надпероксиды* ЭO_2 .

Невозможны прямые синтезы некоторых термодинамически неустойчивых высших оксидов. Их чаще всего получают окислением низших оксидов:



Знаете ли Вы, что...



легкость, с которой протекают реакции окисления кислородом, имеет огромное практическое значение. С одной стороны, свободный O_2 атмосферы обеспечивает энергетические потребности земной биосферы и человечества. С другой стороны, кислородное окисление приводит к химической деструкции отмерших организмов и коррозии металлов.

Одним из наиболее применяемых методов является термическое разложение солей и гидроксидов. В качестве исходных веществ очень часто применяют **нитраты и карбонаты** металлов.

Нитраты используют для получения оксидов тяжелых и щелочноземельных металлов. Используя ряд напряжений металлов, нужно помнить, что при разложении нитратов металлов, расположенных в ряду напряжений до магния, образуются нитриты; нитраты металлов $\text{Mg} - \text{Cu}$ при разложении образуют оксид металла, оксид азота NO_2 и кислород O_2 . Нитраты металлов, расположенных после меди, при разложении образуют металл, оксид азота NO_2 и кислород.

Нитрат металла	Процесс разложения
Me – левее Mg	$2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$ (380-500°C)
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2\uparrow$ (450°C)
	При температуре выше 600°C образуются оксиды щелочноземельных металлов: $\text{Me}(\text{NO}_2)_2 = \text{MeO} + \text{NO}_2\uparrow + \text{NO}\uparrow$
Me - от Mg Cu	$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ (300°C)
	$4\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2\uparrow + 3\text{O}_2\uparrow$ (60-250°C)
	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ (200-470°C)
Me – правее Cu	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ (400°C)
	$2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ (300-500°C)

Прокаливанием карбонатов можно получить оксиды многих металлов, это зависит от температуры разложения карбонатов. Оксиды стронция и бария получить этим способом достаточно тяжело, т.к. их карбонаты начинают разлагаться при температуре 1200 – 1300°С. **Температура разложения карбонатов увеличивается с увеличением радиуса катиона.**

Термодинамические характеристики реакции разложения карбонатов II группы главной подгруппы ($\text{MeCO}_3 \xrightarrow{t} \text{MeO} + \text{CO}_2$)

Термодинамические характеристики процесса разложения	Mg	Ca	Sr	Ba
G^0 , кДж	-48,3	-130,4	-183,8	-218,1
H^0 , кДж	+100,6	+178,3	+234,6	+269,3
S^0 , Дж/ К	+175,0	+160,6	+171,0	+172,1
T^0 , С	300	840	1100	1300

Следовательно, температура разложения будет ниже для карбонатов тех металлов, оксиды которых образованы малыми по размеру катионами с высокой плотностью заряда.

В данном ряду – это карбонат магния. Разница в энтальпиях кристаллической решетки между MeO и MeCO₃ увеличивается с увеличением заряда катиона, поэтому **разложение карбоната происходит при более низкой температуре, если он содержит катион с большим зарядом.**

Это подтверждается тем фактом, что карбонаты щелочноземельных металлов разлагаются при более низких температурах, чем карбонаты щелочных металлов.

Максимальная температура разложения карбоната бария хорошо объясняется самым слабым поляризующим действием иона бария.

Ионные радиусы увеличиваются при движении вниз по группе, уменьшаются в пределах одного периода, увеличиваются с возрастанием координационного числа и уменьшаются с увеличением заряда.

Общее правило: все анионы больше, чем исходные атомы, а все катионы меньше. Увеличение радиуса атома при образовании аниона – это результат более сильного электронного отталкивания в анионах по сравнению с нейтральным атомом. Уменьшение радиуса катиона по сравнению с исходным атомом происходит не только из-за понижения электронного отталкивания при потере электронов, но также из-за того, что катион обычно образу-

ется в результате потери валентных электронов. При этом остается только наиболее компактная замкнутая внутренняя электронная оболочка.

Для синтеза некоторых оксидов (но только низших) применяют в качестве исходных веществ **оксалаты**, т.к. при их разложении выделяются смесь газов CO и CO₂, в атмосфере которых оксиды металлов могут существовать, не подвергаясь окислению.



Использовать другие соли для получения оксидов не представляется возможным, т.к. многие из них разлагаются при высокой температуре или вообще не разлагаются.

Общие закономерности рассмотренные выше, соблюдаются и при разложении других солей:

- катионы в высших степенях окисления стабилизируются большими анионами;
- большие катионы стабилизируют большие анионы;
- температуры разложения термически неустойчивых соединений увеличиваются с увеличением радиуса катиона;
- чем больше энтальпия реакции, тем выше температура разложения.

Это можно наблюдать, например, по изменению температур разложения сульфатов щелочноземельных металлов по реакции:



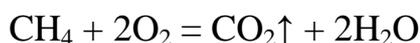
Соединение	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄
Температура разложения, °C	1460	1607	1700

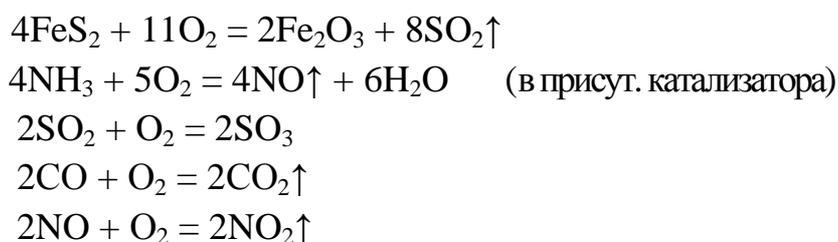
В качестве исходных веществ для получения оксидов используют **гидроксиды** металлов – гидроксид хрома, олова, алюминия, магния, цинка, меди, кадмия, стронция, бария, некоторых редкоземельных элементов:



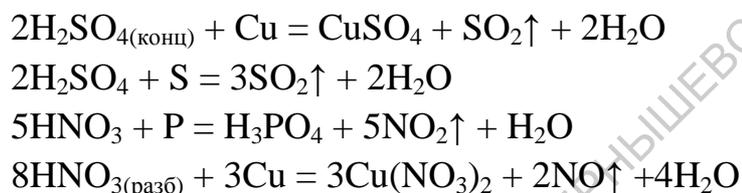
Однако дегидратация не всегда происходит до конца и продукты разложения оказываются загрязненными гидроксидами. Кроме того, большинство гидроксидов трудно получить в чистом состоянии (соосаждение примесных ионов).

Оксиды можно также получить окислением кислородом различных сложных веществ и оксидов в низших степенях окисления:





Еще один способ получения оксидов – взаимодействие кислот-окислителей с металлами и неметаллами:



Химические свойства оксидов

Химические свойства оксидов, как и других соединений, необходимо рассматривать с двух точек зрения: *проявление кислотно-основных окислительно-восстановительных свойств.*

Кисотно-основные свойства оксидов обусловлены их отношением к воде. В воде растворимы оксиды щелочных и щелочноземельных металлов с образованием щелочей; остальные в воде нерастворимы; и все кислотные оксиды с образованием кислот, за исключением SiO_2 . Оксиды взаимодействуют с веществами противоположными по свойствам:

Основной оксид	$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ (в воде растворимы оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов)	
	$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$	
	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
Кислотный оксид	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$	$2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$
	(в воде растворимы все кислотные оксиды за исключением SiO_2)	
	$\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{Na}_2\text{O} = 2\text{Na}_3\text{PO}_4$
Амфотерный оксид	все амфотерные оксиды нерастворимы в воде;	
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2$	
	$\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	
$\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$		
$\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$		

Свойства оксидов во многом определяются природой образующих их элементов, их положением в периодической таблице. Так характер высших оксидов в пределах одного периода изменяется от основного через амфотерный к кислотному:

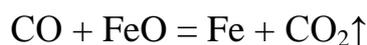
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Сильный основной оксид	Основной оксид	Амфотерный оксид	Слабый кислотный оксид	Средней силы кислотный оксид	Сильный кислотный оксид	Наиболее сильный кислотный оксид

Чем активнее металл, тем сильнее выражены основные свойства его оксида. С увеличением номера периода происходит медленное ослабление кислотных и увеличение основных свойств высших оксидов.

Чем активнее металл, тем выше термическая устойчивость оксида.

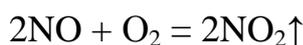
У одного и того же элемента низшие оксиды являются менее кислотными, чем высший оксид. В качестве примера, можно рассмотреть низший оксид серы SO_2 и высший оксид SO_3 , которым соответствуют средней силы кислота H_2SO_3 и сильная кислота H_2SO_4 .

С ростом степени окисления элемента происходит увеличение кислотных свойств оксидов. CrO – основной оксид; Cr_2O_3 – амфотерный и CrO_3 – кислотный. При этом оксиды элементов в низших положительных степенях окисления проявляют восстановительные свойства:

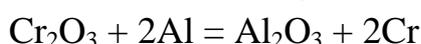
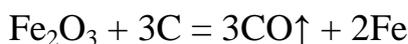


Оксиды элементов в промежуточной степени окисления проявляют окислительно-восстановительную двойственность:

восстановитель:



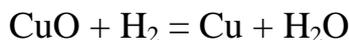
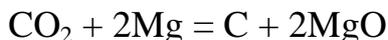
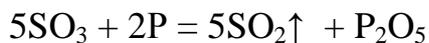
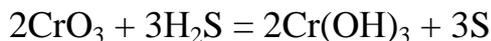
окислитель:



Некоторые оксиды способны к *диспропорционированию*:



Оксиды элементов в максимальной степени окисления проявляют окислительные свойства:



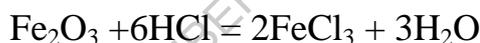
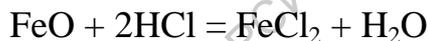
У одного и того же элемента низшие оксиды проявляют более основные свойства, чем высший оксид. В отличие от высших оксидов низшие могут проявлять восстановительные свойства и их сила как восстановителей уменьшается по периодам и группам.

Рассмотрим более подробно свойства двойного оксида:



В воде указанный оксид не растворяется. В прокаленном виде химически инертный. Реагирует с кислотами, проявляя одновременно свойства оксида железа (II) и оксида железа (III).

При взаимодействии с соляной кислотой проявляются основные свойства оксидов:

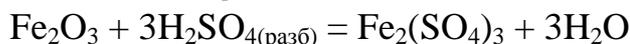
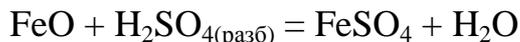


Суммарное уравнение реакции:



Продуктом реакции является смесь двух солей.

При растворении в разбавленной серной кислоте также проявляются основные свойства оксидов и образуется смесь солей железа (II) и железа (III):



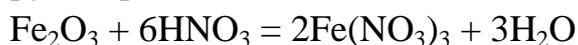
Суммарное уравнение реакции имеет вид:



При взаимодействии с азотной кислотой оксид железа (II) проявляет восстановительные свойства:



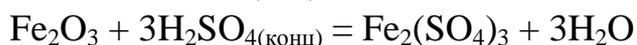
оксид железа (III) реагирует, проявляя основные свойства:



Суммарное уравнение реакции:



Проявляя восстановительные свойства, оксид железа (II) взаимодействует с концентрированной кислотой по типу ОВР:



Суммарное уравнение реакции:



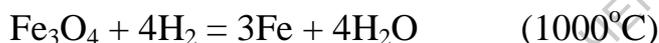
Двойной оксид окисляется кислородом воздуха при прокаливании на воздухе:



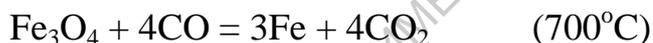
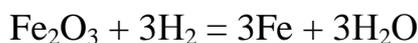
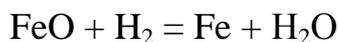
Основной реакцией при этом является окисление оксида железа (II):



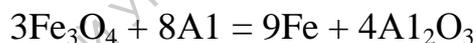
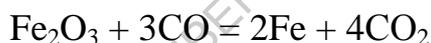
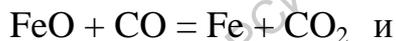
Восстанавливается водородом, оксидом углерода (II), железом, алюминием:



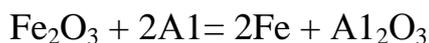
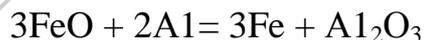
Промежуточные стадии:



Данная реакция является суммарной, промежуточные стадии можно отразить следующими уравнениями:



Данная реакция также является суммарной, промежуточные стадии можно отразить следующими уравнениями:



ОКСИД ВОДОРОДА, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Среди оксидов особое место занимает оксид водорода – **вода**.

Природная вода является смесью различных видов молекул. Вода, содержащая дейтерий называется *тяжелая вода*, а вода, в состав которой входит тритий, называется *сверхтяжелой*.

Тяжелая вода внешне похожа на обычную воду. Однако отличается многими физическими свойствами.

Физические свойства разных типов воды

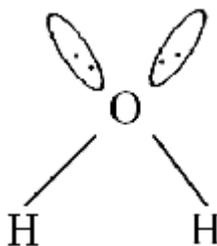
Вид воды	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$ (максимальная плотность)
Обычная вода	100	0	4
Тяжелая вода	101,4	3,8	11
Сверхтяжелая вода	104	9	

Тяжелая вода на 11% тяжелее обычной. Самую большую плотность тяжелая вода имеет при 11°C . Ее удельный вес при 25°C равен 1,1. Она хуже на 5-15% растворяет различные вещества. В тяжелой воде скорость протекания химических реакций меньше, чем в обычной. Обычная вода испаряется легче, поэтому неиспарившийся остаток обогащается тяжелой водой.

В физиологическом отношении тяжелая вода воздействует на живое вещество иначе: обычная вода обладает живительной силой, а тяжелая инертна. Семена растений, если их поливать тяжелой водой, не прорастают, головастики, микробы, черви, рыбы в такой воде не могут существовать; если животных поить только одной тяжелой водой, они погибают от жажды. Тяжелая вода содержится в природных водах в ничтожно малых количествах: на 1 молекулу тяжелой воды приходится 5500 обычной.

Сверхтяжелая вода – бесцветная жидкость, более вязкая, чем тяжелая и обычная, плотность 1,33. Неограниченно смешивается с другими видами воды. Растворяющая способность еще меньше, но по химическим свойствам не отличается от них. Все химические процессы протекают еще медленнее.

Молекула воды имеет угловое строение:



В вершине угла находится ядро атома кислорода, на равных расстояниях от него симметрично располагаются ядра двух атомов водорода. Валентный угол НОН равен $104,5^\circ$. Он существенно больше угла между негибризованными р-орбиталями (90°) и в то же время мало отличается от $109,5^\circ$, т.е. угла между sp^3 -гибридными орбиталями. Атом кислорода в молекуле воды имеет sp^3 -гибридизацию, небольшое отличие валентного угла от чисто тетраэдрического объясняется влиянием двух несвязывающих электронных пар атома кислорода.

Электронная плотность валентных электронов в молекуле воды распределена неравномерно: связывающие электронные пары смещены к атому кислорода вследствие того, что он более электроотрицателен, чем атомы водорода. Связи Н – О сильно полярны. На атоме О существует избыточный отрицательный заряд, на атомах Н – избыточные положительные заряды. В целом молекула воды является полярной, т.е. диполем. Дипольный момент молекулы воды равен $6,17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Это один из самых больших электрических дипольных моментов молекул с небольшим числом атомов.

Молекулы воды образуют **водородные** связи с электроотрицательными атомами других молекул, в том числе других молекул воды. Водородные связи между молекулами воды возникают за счет проявления атомом кислорода донорных свойств одной молекулы и акцепторных свойств атома водорода другой молекулы. Каждая молекула воды связана с 4 другими водородными связями.

Наиболее выгодная конфигурация водородных связей реализуется в кристаллах льда. Структура льда – это сетка водородных связей, в узлах сетки находятся молекулы воды, а ее ребра образованы водородными связями. Сетка имеет особое устройство: в каждом ее узле сходится 4 связи, поэтому сетка называется тетраэдрической. Характерной особенностью структуры льда является то, что в ней молекулы расположены рыхло. Если бы молекулы воды во льду были плотно упакованы, то его плотность составляла бы $2,0$ г/см³, а на самом деле она равна $0,92$ г/см³. Казалось бы, рыхлость упаковки частиц, то есть наличие в ней больших объемов не заполненного молекулами пространства, должна приводить к неустойчивости структуры. Например, можно было бы ожидать, что при сжатии льда внешним давлением сетка водородных связей будет разрушаться, пустоты структуры будут схлопываться, заполняясь молекулами, вырванными из этой сетки. На самом деле сетка водородных связей не разрушается, а перестраивается, сохраняя свою четверную координацию. Более выгодным оказывается не разорвать некоторые водородные связи, а сохранить их все, лишь деформируя сетку, несколько изменяя углы между связями. В этой удивительной структурной устойчивости

состоит важнейшее свойство сеток водородных связей между молекулами воды.

Атомы водорода Н и кислорода О находятся в своих устойчивых степенях окисления, соответственно +1 и -2; поэтому вода *не проявляет* ярко выраженных *окислительных или восстановительных свойств*.

Высокая полярность воды объясняет ее высокую диэлектрическую проницаемость. Для воды она равна 80. Это означает, что силы сцепления в веществе, помещенном в воду, ослабляются до 80 раз. Таким образом, вода является хорошим растворителем для ионных и полярных веществ. Результатом взаимного влияния молекул воды друг на друга является их **самоионизация**: в одной молекуле воды происходит гетеролитический разрыв полярной связи Н – О, и освободившийся протон присоединяется к атому кислорода другой молекулы. Образующийся ион гидроксония H_3O^+ по существу является гидратированным ионом водорода:



Вода диссоциирует в очень малой степени. Величина $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$ называется *ионным произведением воды*. *Ионное произведение воды независимо от изменения концентраций ионов остается при неизменной температуре постоянным*. Диссоциация воды усиливается с повышением температуры; в интервале температур от 0 до 100°C ионное произведение воды увеличивается в 500 раз.

В нейтральном растворе концентрация ионов водорода и гидроксила равны: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

В кислой среде $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочной среде $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Для характеристики среды обычно пользуются не концентрациями $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$, а отрицательным десятичным логарифмом концентрации ионов, обозначаемыми символами **pH** или **pOH**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Величина, обозначаемая pH, называется *водородным показателем*, а pOH - *гидроксильным показателем*.

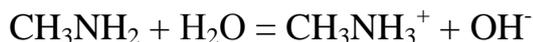
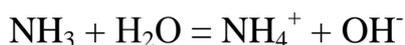
Так как $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ и $\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$, то для водных растворов $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Для нейтральных растворов $\text{pH} = 7$, для кислых – $\text{pH} < 7$, для щелочных – $\text{pH} > 7$. Изменение pH на единицу соответствует изменению концентрации водородных ионов в 10 раз.

Вода оказывает сильное ионизирующее действие на растворенные в ней электролиты. Под действием диполей воды полярные ковалентные связи в

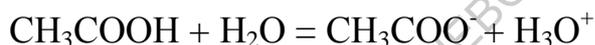
молекулах растворенных веществ превращаются в ионные, ионы гидратируются, связи между ними ослабевают, в результате чего происходит электролитическая диссоциация.

С позиций протолитической теории кислот и оснований, вода – амфотерное соединение, т.е. может отщеплять протоны, как кислота, и присоединять протоны, как основание:

Как кислота:



Как основание:



Химические превращения происходят в растворах или в атмосфере, где всегда присутствует некоторое количество воды. Опыты, проводимые химиками в специально осушенной среде, приводят к выводу о том, что вода, содержащаяся в воздухе, играет роль **катализатора**.

Знаете ли Вы, что...



тщательно высушенные вещества либо вовсе теряют способность реагировать друг с другом, либо требуют участия катализаторов. Например, тщательно высушенные газы аммиак и хлороводород не образуют хлорид аммония, а тот в свою очередь не разлагается на аммиак и хлороводород; щелочные металлы не реагируют ни с серной кислотой, ни с галогенами; калий и натрий не горят в хорошо высушенном кислороде.

Осушенные и хранящиеся в запаянных ампулах жидкости начинают кипеть при более высоких температурах: бензол – на 26°C выше, чем при обычных условиях, этиловый спирт – на 60°C, ртуть – на 100°C. Эти и другие примеры доказывают действие воды как катализатора химических реакций.

Влажность воздуха (степень насыщения его водными парами) влияет на сохранность вещей и материалов. Для изделий из металлов рекомендуется низкая относительная влажность: 20-30%, из дерева – 50-55%. Резкое усиление коррозии металлов наблюдается при снижении температуры воздуха, так как происходит конденсация воды на поверхности металла.

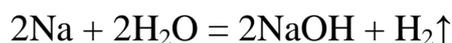
Для человека комфортной является относительная влажность 40-60%, при этом высокая влажность воздуха ухудшает переносимость низкой и высокой температуры.

Окислительно-восстановительные реакции с участием воды

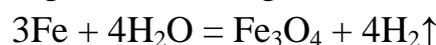
Реакции, в которых вода играет роль *окислителя*, возможны только с сильными восстановителями, которые способны восстановить ионы водорода, входящие в состав молекул воды, до свободного водорода.

а) взаимодействие с металлами:

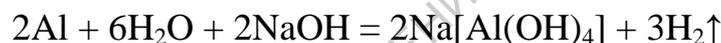
При обычных условиях вода взаимодействует только со щелочными и щелочно-земельными металлами:



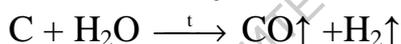
При нагревании вступает в реакции с некоторыми другими металлами:



Алюминий и цинк вытесняют водород из воды в присутствии щелочей:



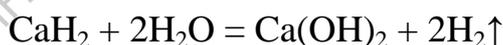
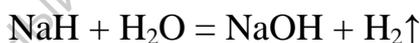
б) взаимодействие с неметаллами, имеющими низкую электроотрицательность (реакции происходят в жестких условиях):



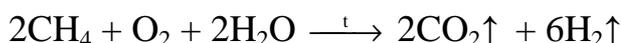
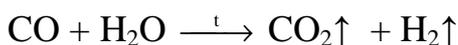
В присутствии щелочей кремний вытесняет водород из воды:



в) взаимодействие с гидридами металлов:



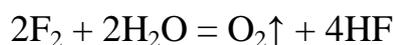
г) взаимодействие с угарным газом и метаном:



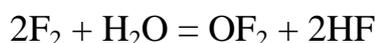
Реакции используются в промышленности для получения водорода.

Реакции, в которых вода играет роль *восстановителя*, возможны только с очень сильными окислителями, которые способны окислить кислород, входящий в состав воды, до свободного кислорода O_2 или до пероксид-анионов O_2^{2-} . В исключительном случае в реакции с фтором образуется соединение кислорода в степени окисления +2.

а) взаимодействие с фтором:



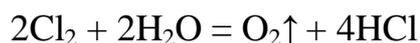
или



б) взаимодействие с атомарным кислородом:



в) взаимодействие с хлором:



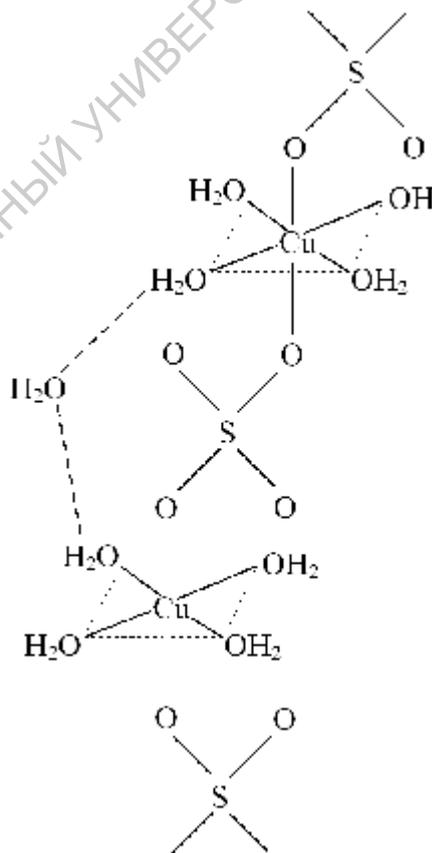
Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления: под действием электрического тока или высокой температуры может происходить разложение воды на водород и кислород:



Термическое разложение – процесс обратимый, степень термического разложения воды невелика.

Гигроскопичность – свойство веществ поглощать воду. Гигроскопичность тем выше, чем больше растворимость. Это свойство имеет практическое значение: например, для приготовления пиротехнических изделий не используют гигроскопические соли, такие, как нитраты магния, кальция, марганца, алюминия, натрия, а используют менее растворимый и гигроскопичный нитрат калия.

Гидратация ионов. Ионы металлов в водных растворах гидратированы, т.е. окружены оболочкой из молекул воды. Вода может быть связана с металлом координационными связями (*координационная вода*) или заполнять пустоты в кристаллической решетке соли (*кристаллизационная вода*).



Структура $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Продукты присоединения молекул воды к многозарядным катионам и небольшим однозарядным катионам представляют собой комплексные аквакатионы, в которых молекулы воды играют роли лигандов, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Число молекул воды, непосредственно взаимодействующих с катионами (координационное число) изменяется от 4 (для катиона бериллия) до 8 (для катионов лантаноидов). Образуемые аквакомплексы являются «стандартом», с которым сравнивают прочность всех комплексных соединений в водных растворах.

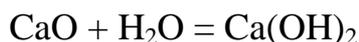
Знаете ли Вы, что...



Атом кислорода проявляет свойства донорного атома в составе многих кислородсодержащих лигандов. Примерами являются кроме H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} . Они способны к образованию комплексных соединений и при этом вода и гидроксид-ион проявляют свойства монодентатного лиганда, а остальные могут проявлять свойства как моно-, так и бидентатного лиганда. Число полидентатных органических лигандов, содержащих донорные атомы кислорода, очень велико – аминокислоты, многоатомные спирты, макроциклические эфиры, углеводы, белки, нуклеиновые кислоты. Образование хелатов придает комплексным соединениям большую прочность.

Гидратация оксидов

Продуктами реакции являются соответственно кислоты или основания:



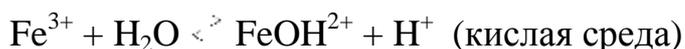
В некоторых реакциях вода присоединяется к молекуле органического вещества, образуя новое соединение. В организме человека так образуются, например, яблочная и аконитовая кислоты.

В органической химии известно большое число реакций, протекающих с участием воды или гидроксид-иона. Они называются реакциями *гидролиза*. В организме человека происходит гидролиз полимеров (белков и полисахаридов), липидов. На гидролизе природных полимеров основаны целые отрасли промышленности (получение глюкозы из клетчатки, этилового спирта, кормовых дрожжей и др.). Реакции гидролиза характерны и для неорганических соединений.

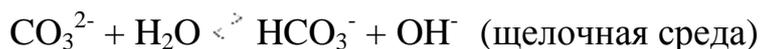
Обратимый гидролиз:



а) по катиону соли:



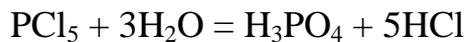
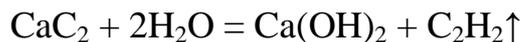
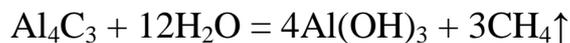
б) по аниону соли:



в) по катиону и аниону соли:



Необратимый гидролиз:



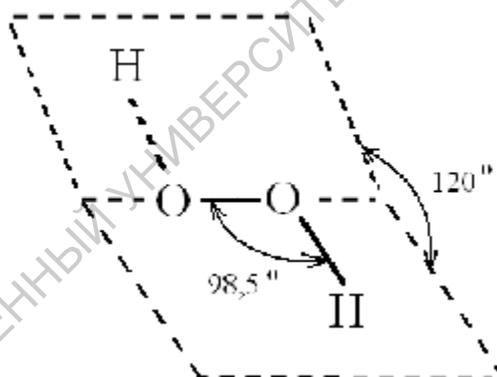
ПЕРОКСИДЫ

Пероксид-ион O_2^{2-} *диамагнитен*, т.к. не имеет неспаренных электронов. Как видно из диаграммы МО этой частицы (стр.7) присоединение к молекуле O_2 двух электронов приводит к появлению на каждой из двух разрыхляющих π -орбиталей по два электрона, которые в соответствии с принципом Паули имеют антипараллельный спин. Кратность связи O-O в этом ионе равна 1.

Пероксидную группу – O – O – содержат пероксиды металлов, некоторые кислоты и их соли, например, пероксомonosерная кислота $HO_3S-O-O-H$ (водород, связанный с пероксогруппой, на металл не замещается, одноосновная кислота), пероксодисерная кислота $HO_3S-O-O-SO_3H$, пероксоазотная кислота $H-O-O-NO_2$, пероксодисульфат натрия $Na_2S_2O_6(O_2)$ и др.

Пероксид водорода H_2O_2

Молекула H_2O_2 содержит в своем составе пероксидный анион O_2^{2-} . Каждый атом кислорода образует 2 ковалентные связи.



Благодаря тому, что связи O – H расположены в разных плоскостях, она имеет большой электрический дипольный момент. Энергия связи – O – O – составляет 214 кДж/моль. Каждый из атомов кислорода имеет две несвязывающих электронные пары.

В чистом безводном виде H_2O_2 бесцветная, сиропообразная жидкость, с плотностью 1,45 г/мл; смешивается с водой в любых соотношениях, растворяется в спирте, эфире. 30%-ный раствор пероксида водорода с добавками стабилизаторов называется *пергидроль*. Подобно воде, хороший полярный растворитель, в котором вещества с ионной и полярной ковалентной связью диссоциируют на ионы.



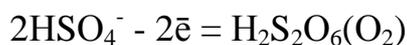
Знаете ли Вы, что...

пероксид водорода открыл в 1818 г. французский химик Луи Жак Тенар; он же первым и исследовал его свойства.

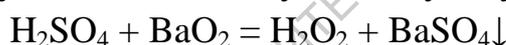


Получение H_2O_2

Исторически первым промышленным методом синтеза пероксида водорода был электролиз серной кислоты или раствора сульфата аммония в серной кислоте, в ходе которого образуется пероксодисерная кислота, с последующим гидролизом последней:



В лабораторных условиях используют следующую реакцию:

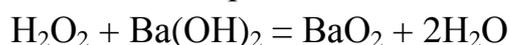


Химические свойства пероксида водорода

Молекулы H_2O_2 в незначительной степени диссоциируют:



Следовательно, H_2O_2 проявляет слабые кислотные свойства. Проявление кислотных свойств можно наблюдать при взаимодействии со щелочами:



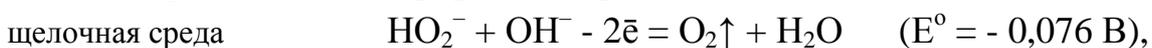
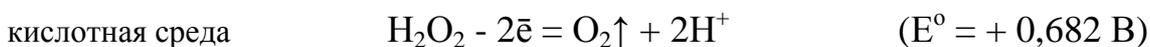
Данная реакция позволяет рассматривать пероксиды как средние соли пероксида водорода. Поэтому пероксид водорода можно получить при взаимодействии более сильных кислот с солями пероксида водорода.

При $pH < 7$ в растворе существуют молекулы H_2O_2 ; а при $pH > 7$ – гидропероксид-ионы HO_2^- .

Поскольку кислород имеет промежуточную степень окисления, то пероксид водорода проявляется как **окислительные**:



так и **восстановительные свойства**:



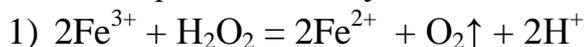
являясь более сильным окислителем в кислотной среде, а более сильным восстановителем в щелочной. В целом окислительные свойства H_2O_2 выражены сильные, чем восстановительные.

Пероксид водорода хороший окислитель, но неустойчив к диспропорционированию при повышенной температуре или в присутствии катализаторов.

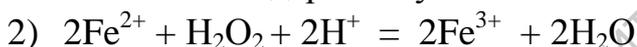
Оценить способность иона катализировать диспропорционирование пероксида водорода можно следующим образом. Определим, например, способен ли ион железа Fe^{3+} катализировать разложение H_2O_2 ? Для этого запишем стандартные электродные потенциалы полуреакций:



Возможно протекание двух химических процессов:



ЭДС реакции = $0,77 - (-1,03) = +1,80 \text{ В} > 0$, реакция термодинамически возможна в стандартных условиях.



ЭДС = $1,76 - 0,77 = + 0,99 \text{ В} > 0$, реакция термодинамически возможна.

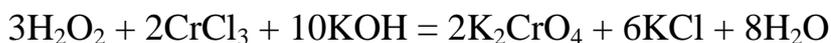
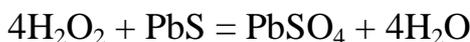
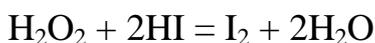
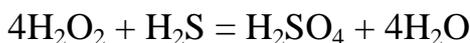
Полагают, что ион-катализатор переходит попеременно из одной степени окисления в другую, при этом то окисляя, то восстанавливая H_2O_2 . Эффективные катализаторы реакции диспропорционирования H_2O_2 имеют стандартный электродный потенциал между $+1,76 \text{ В}$ и $-1,03 \text{ В}$.



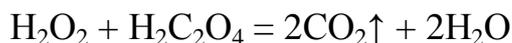
Знаете ли Вы, что...

превращение сульфида свинца в сульфат позволяет «обновить» потемневшую старинную живопись: вплоть до XIX в. для получения красок светлых тонов художники добавляли в пигмент свинцовые белила.

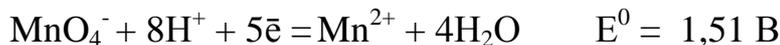
H_2O_2 проявляет свойства **окислителя** в следующих реакциях:



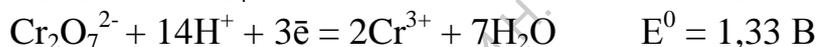
Концентрированные водные растворы H_2O_2 в смеси с органическими веществами способны к воспламенению и взрыву:



H_2O_2 проявляет свойства **восстановителя** в следующих реакциях:

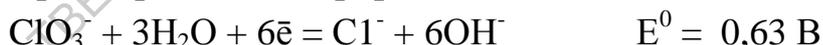


$\text{ЭДС} = 1,51 - 0,68 = 0,83 \text{ В} > 0$, реакция в стандартных условиях протекает самопроизвольно, признаком реакции является обесцвечивание раствора перманганата калия и выделение кислорода.

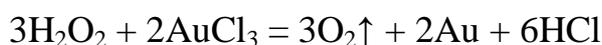


$\text{ЭДС} = 1,33 - 0,68 = 0,65 \text{ В} > 0$, реакция термодинамически разрешена, признак реакции изменение оранжевой окраски бихромата калия на зеленую, характерную для солей трехвалентного хрома.

Следовательно, общий подход к выбору окислителя в кислотной среде: значение стандартного потенциала окислителя должно быть больше величины 0,68 В. Чем больше разница в значениях потенциалов окислителя и восстановителя, тем с большей скоростью протекает реакция окисления пероксида водорода:

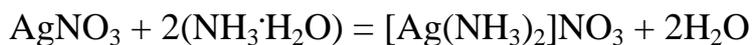


$\text{ЭДС} = 0,63 - (-1,03) = 1,66 \text{ В} > 0$, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.



$\text{ЭДС} = 1,50 - (-1,03) = 2,53 \text{ В} > 0$, реакция протекает самопроизвольно.

Также возможно восстановление соединений серебра пероксидом водорода:

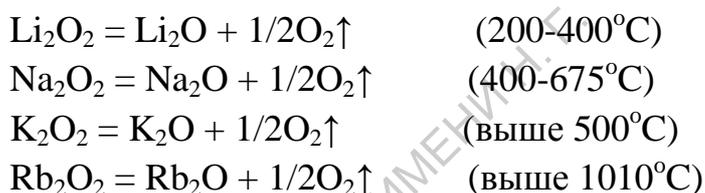


Признак реакции – образование аморфного серебра – осадка черного цвета.

Пероксиды металлов

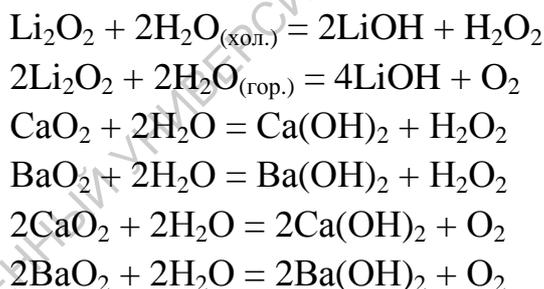
Взаимодействие молекулярного кислорода с наиболее активными металлами – щелочными и щелочноземельными приводит к образованию пероксидных соединений.

Почему при сжигании в кислороде литий образует оксид, а натрий и другие элементы – пероксиды? Для термически неустойчивых соединений установлено, что температуры разложения однотипных ионных соединений увеличиваются с увеличением радиуса катиона. Ион лития имеет меньшие размеры и поэтому реакция разложения $\text{Me}_2\text{O}_2 = \text{Me}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ термодинамически более выгодна для пероксида лития, чем для других пероксидов (натрия, калия и других):

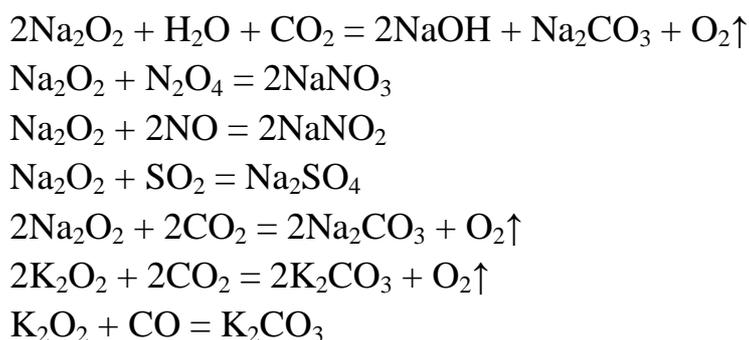


Пероксиды - **сильные окислители**:

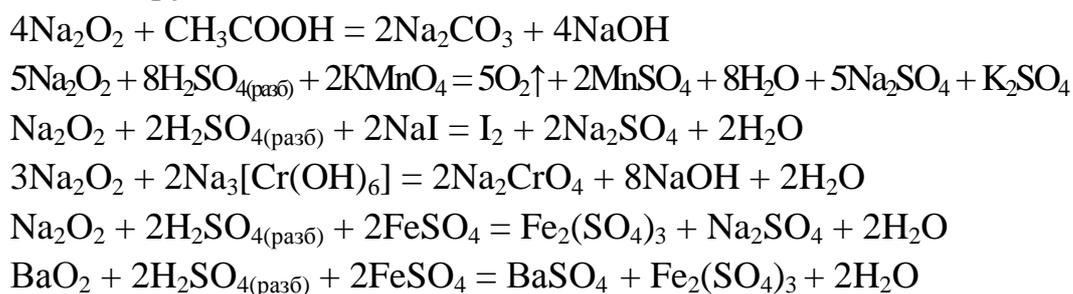
- взаимодействие с водой:

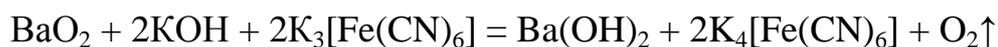


- взаимодействие с оксидами:

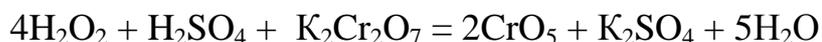


- взаимодействие с другими классами соединений:

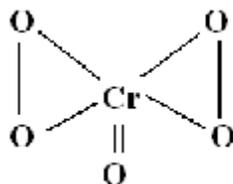




При взаимодействии разбавленных растворов пероксида водорода, серной кислоты и нескольких капель раствора дихромата калия происходит образование *пероксида* хрома синего цвета, устойчивого при пониженной температуре раствора (принудительное охлаждение в холодной воде) или в слое органического растворителя (эфира):



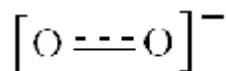
В пероксиде хрома CrO_5 имеется две пероксидные группировки:



Пероксид натрия и калия **применяют** для регенерации воздуха в подводных лодках и в дыхательных приборах, используемых пожарниками и водолазами. Водные растворы пероксида натрия применяют для отбеливания бумаги, тканей, целлюлозы.

НАДПЕРОКСИДЫ

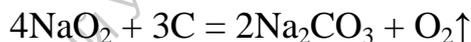
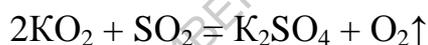
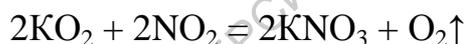
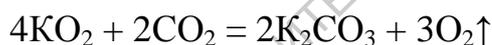
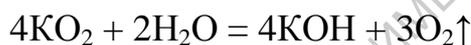
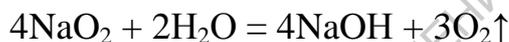
Надпероксид-ион O_2^- парамагнитен, имеется один неспаренный электрон (стр.7). Кратность связи равна 1,5:



Растворение надпероксидов (натрия NaO_2 и др.) в холодной воде происходит с выделением кислорода и образованием гидроксида и пероксида водорода:



В присутствии катализатора (диоксида марганца MnO_2) или при взаимодействии с горячей водой образования пероксида водорода не происходит:

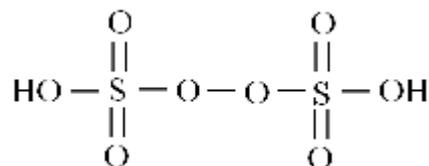


С концентрированной серной кислотой образует озон:

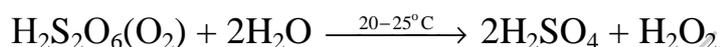
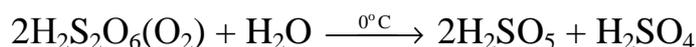


ПЕРОКСОДИСЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

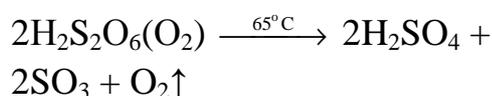
Пероксодисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ – двухосновная кислота:



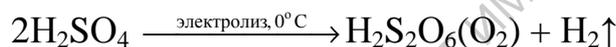
Белое, очень гигроскопичное вещество, устойчиво в концентрированном водном растворе, разлагается в разбавленном:



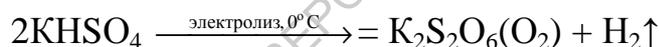
Разлагается при нагревании выше температуры плавления:



Получают электролизом холодного водного раствора серной кислоты:



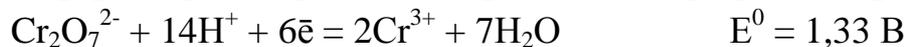
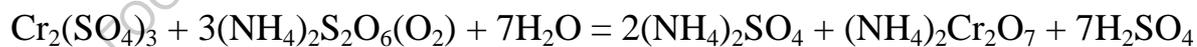
Наиболее важные соли пероксидисульфаты калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ получают анодным окислением сульфатов:



Все пероксосоединения в растворе и расплаве проявляют **сильные окислительные свойства**:

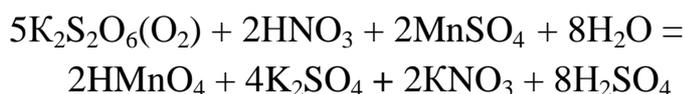


Проявление окислительных свойств пероксодисульфата аммония наблюдается при взаимодействии раствора соли хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в присутствии серной кислоты H_2SO_4 и нитрата серебра AgNO_3 в качестве катализатора при нагревании.

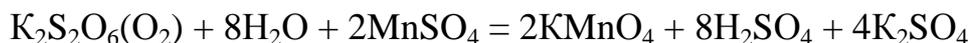


ЭДС = 1,961 – 1,33 = 0,631 В, реакция термодинамически разрешена.

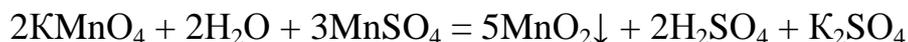
Очень наглядным проявлением сильных окислительных свойств пероксидисульфата калия является следующий эксперимент: если в пробирку поместить небольшое количество кристаллического пероксодисульфата калия, прилить раствор азотной кислоты (1:1), добавить 1-2 капли раствора нитрата серебра (катализатор) и 1 каплю разбавленного раствора соли Mn^{2+} , то при незначительном нагревании содержимого пробирки можно наблюдать возникновение окраски, характерной для перманганат-иона MnO_4^- .



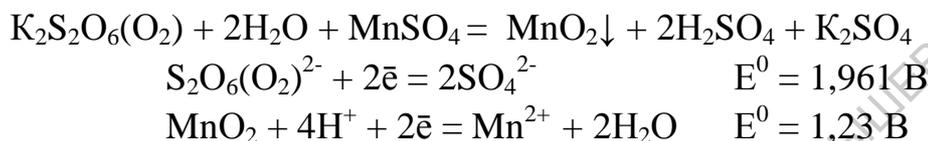
Аналогичная реакция происходит и в нейтральной среде:



В присутствии избытка MnSO_4 протекает побочный процесс:

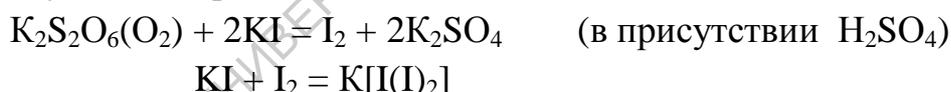


Суммарное уравнение реакции имеет вид:

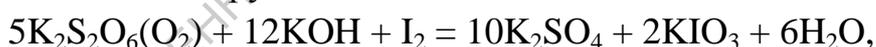


ЭДС = 1,961 – 1,23 = 0,731 В > 0, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Признаком реакции – изменение фиолетово-малиновой окраски перманганата калия на бурую за счет образования диоксида марганца.

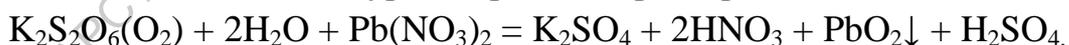
Проявление окислительных свойств пероксодисульфата калия происходит при взаимодействии кристаллического пероксодисульфата калия в сернокислой среде с раствором иодида калия. Признаком происходящих превращений является изменение окраски содержимого пробирки. Учитывая, что в растворе образуется диодиодат(I) калия $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$, уравнения реакций можно записать следующим образом:



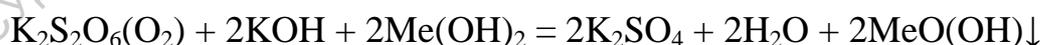
Проявление окислительных свойств пероксодисульфатов происходит при взаимодействии и с другими веществами-восстановителями:



признак реакции – исчезновение бурой окраски, характерной для иода I_2 .



признак реакции – появление темного осадка PbO_2 .



Me = Fe, Co, Ni, признак реакции – появление осадка $\text{MeO}(\text{OH})$.



признак реакции – исчезновение зелено-фиолетовой окраски, характерной для солей хрома (III), и образование раствора оранжевого цвета.



Признак реакции – образование NaBiO_3 желто-коричневого цвета.

Производные пероксодисерной кислоты **применяют** как инициаторы полимеризации, для отбеливания, окисления красителей.

ДИОКСИГЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соли диоксигенила (диоксигенильные соединения) – соли катиона кислорода O_2^+ . Длина связи O-O в катионе меньше, чем у молекулы кислорода. Катион содержит один неспаренный электрон, поэтому все соли парамагнитны.



Знаете ли Вы, что...

первое соединение этого типа было получено в 1962 г реакцией кислорода с гексафторидом платины.

В настоящее время известны соли с анионами:

MF_6^- (где M = Au, Pt, Ru, Rh, Sb, As, P)

BF_4^-

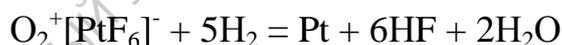
MF_6^{2-} (где M = Mn, Ni, Pd)



Наиболее изученным является соединение $O_2^+[PtF_6]^-$ - гексафтороплатинат (V) диоксигенила. Твердое вещество, оранжевого цвета. Термически неустойчиво, разлагается водой, кислотами и щелочами:



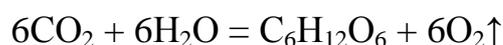
Сильный окислитель:



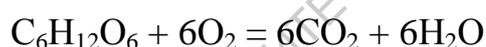
КРУГОВОРОТ КИСЛОРОДА

Основная масса кислорода сосредоточена в литосфере в виде силикатов, алюмосиликатов и оксидов, но литосфера практически не участвует в быстром круговороте кислорода, который захватывает биосферу, атмосферу и гидросферу. Для нормального состояния окружающей среды особо важное значение имеют биогеохимические процессы, регулирующие содержание кислорода и углекислого газа в атмосфере.

Свободный кислород O_2 – необходимое условие существования главных форм жизни; а углекислый газ CO_2 – исходное «сырье» для фотосинтеза. Реакция фотосинтеза:



обеспечивает интенсивный перенос кислорода из гидросферы в атмосферу и из атмосферы в биосферу. Обратные фотосинтезу реакции дыхания, окислительной деструкции отмерших организмов и горения перемешивают кислород биосферы и атмосферы и переносят этот перемешанный кислород в атмосферу и гидросферу:



Растительность Мировой суши - необходимое условие процесса фотосинтеза. При реакции фотосинтеза для выделения определенного объема кислорода требуется поглощение такого объема CO_2 . **Соотношение синтезируемого и разлагающегося органического вещества определяет поступление кислорода в атмосферу.** Непременное условие возрастания кислорода в атмосфере – преобладание массы продукции фотосинтеза над массой разлагаемого органического вещества.

Интенсивность круговорота кислорода велика по отношению к его содержанию в биосфере. Полный обмен кислорода биомассы Земли происходит приблизительно за 20-30 лет. Но по отношению к атмосфере интенсивность этого обмена невелика, так как содержание кислорода в ней на три порядка выше, чем в биосфере.

Часть кислорода, связанного сначала в CO_2 , а затем в $CaCO_3$ раковин моллюсков, захоранивается во вновь образующихся карбонатах литосферы. Этот кислород возвращается в атмосферу также в виде CO_2 в результате термического разложения карбонатов:



Этот процесс происходит в зонах вулканической деятельности и очень медленно обновляет углекислый газ атмосферы. Массовое уничтожение лесов и опустынивание уменьшают поступление кислорода в атмосферу из-за гибели наземной биомассы.

Список использованной литературы

1. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник в 2-х томах. – М.: изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007.
2. Лидин Р.А. Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
3. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. – М.: Просвещение, Учеб. лит-ра, 1997. – 256 с.
4. Неорганическая химия: учеб. для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смарицын. – 3-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591 с.
5. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева. – М.: Мир, 2004. – 368с.
6. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. / Пер. с англ. М.Г. Розовой. С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. – М.: Мир, 2009.
7. Фролов В.И., Курохтина Т.М., Дымова З.Н. и др. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.
8. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб. пособие. – М.: Высш.шк.; Изд. Центр «Академия», 1999. – 368 с.
9. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. Серия «Учебники для вузов. Специальная литература». – СПб.: Издательство «Лань», 2000. – 480 с.
10. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для техн. направл. и спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1994. – 610 с.
11. Общая химия. Биофизическая химия биогенных элементов: Учеб. для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. – 2-е изд., – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.