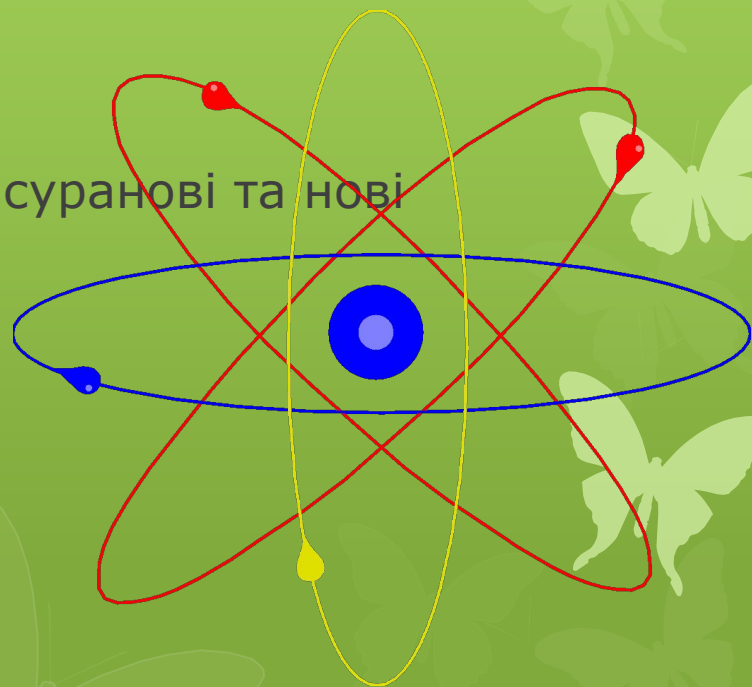


"Довгий шлях починається з першого кроку" (Лаоцзи)

- Елементи III A групи – Алюміній та Бор
- Елементи IVA групи – Карбон та Силіцій
- Елементи VA групи – Нітроген та Фосфор
- Елементи VI A групи – Оксиген та Сульфур
- Елементи VII A групи – Галогени
- d-Елементи – Метали
- Інертні газы, рідкоземельні, трансуранові та нові елементи



Периодическая система химических элементов Д.И.

Периоды	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 1 1,00797 Водород								He 2 4,0026 Гелий	
2	Li 3 6,939 Литий	Be 4 9,0122 Бериллий	B 5 10,811 Бор	C 6 12,01115 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,9994 Кислород	F 9 18,9984 Фтор		N 10 20,183 Неон	
3	Na 11 22,9898 Натрий	Mg 12 24,312 Магний	Al 13 26,9815 Алюминий	Si 14 28,086 Кремний	P 15 30,9738 Фосфор	S 16 32,064 Сера	Cl 17 35,453 Хлор		Ar 18 39,948 Аргон	
4	K 19 39,102 Калий	Ca 20 40,08 Кальций	Sc 21 44,956 Скандий	Ti 22 47,90 Титан	V 23 50,942 Ванадий	Cr 24 51,996 Хром	Mn 25 54,938 Марганец	Fe 26 55,847 Железо	Co 27 58,9332 Кобальт	Ni 28 58,71 Никель
5	Cu 29 63,546 Медь	Zn 30 65,37 Цинк	Ga 31 69,723 Галлий	Ge 32 72,59 Германий	As 33 74,9216 Мышьяк	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,904 Бром			Kr 36 83,80 Криптон
6	Rb 37 85,47 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	Y 39 88,905 Иттрий	Zr 40 91,224 Цирконий	Nb 41 92,906 Ниобий	Mo 42 95,94 Молибден	Tc 43 98,9062 Технеций	Ru 44 101,07 Рутений	Rh 45 102,9055 Родий	Pd 46 106,4 Палладий
7	Ag 47 107,868 Серебро	Cd 48 112,40 Кадмий	In 49 114,82 Индий	Sn 50 118,69 Олово	Sb 51 121,75 Сурьма	Te 52 127,60 Теллур	I 53 126,90447 Йод			Xe 54 131,30 Ксенон
8	Cs 55 132,905 Цезий	Ba 56 137,34 Барий	* La 57 138,81 Лантан	Hf 72 178,49 Гафний	Ta 73 180,948 Тантал	W 74 183,85 Вольфрам	Re 75 186,2 Рений	Os 76 190,2 Осмий	Ir 77 192,2 Иридий	Pt 78 195,09 Платина
9	Au 79 196,967 Золото	Hg 80 200,59 Ртуть	** Ac 81 204,37 Таллий	Pb 82 207,19 Свинец	Bi 83 208,980 Висмут	Po 84 [210] Полоний	At 85 [210] Астат			Rn 86 [222] Радон
10	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	** Ac 89 [227] Актиний	Rf 104 [261] Резерфордий	Db 105 [262] Дубний	Sg 106 [263] Сиборгий	Bh 107 [264] Борий	Hs 108 [265] Хассий	Mt 109 [266] Мейтнерий	
Высшие оксиды	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄		
ЛВС				RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH			

Елементи IIIA групи



Водород в ПС

1 2 13 14 15 16 **17** 18

H								(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra								

Водород – общие сведения

Простейший атом: 1 протон, 1 электрон



Двойственное положение в ПС

1 группа

Имеет 1 валентный электрон – аналогия с щелочными металлами

17 группа

Требуется 1 валентный электрон до достижения оболочки инертного газа – аналогия с галогенами

Самый распространенный элемент во Вселенной – 90% атомов, 75% массы

Изотопы водорода

	^1H	^2H (D)	^3H (T)
название	протий	дейтерий	тритий
распростр. в природе	99.984 %	0.016 %	10^{-15} %
масса изотопа	1.0078	2.0141	3.0160
период полураспада	стабилен	стабилен	12.3 года
спин ядра	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

$^3_1\text{T} = ^3_2\text{He} + \beta^-$
распад трития



В.И. Горшков
(1930-2008)

$$E_{\text{св}}(\text{H-H}) - E_{\text{св}}(\text{D-D}) = 7.76 \text{ кДж/моль}$$

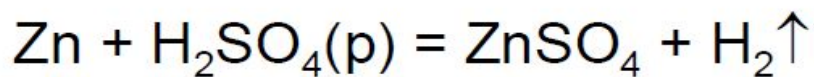
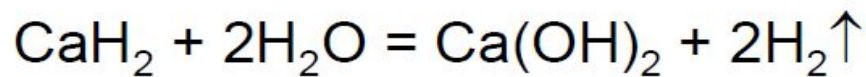
	H_2O	D_2O
т. пл., $^{\circ}\text{C}$	0	3.83
т. кип., $^{\circ}\text{C}$	100	101.42
d_{max} , г/см^3	1	1.1053
K_w (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

D_2O

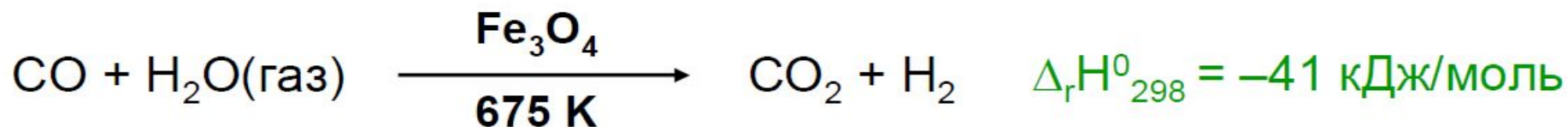
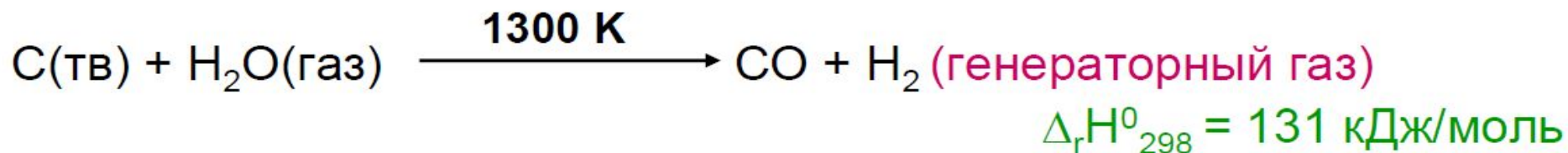
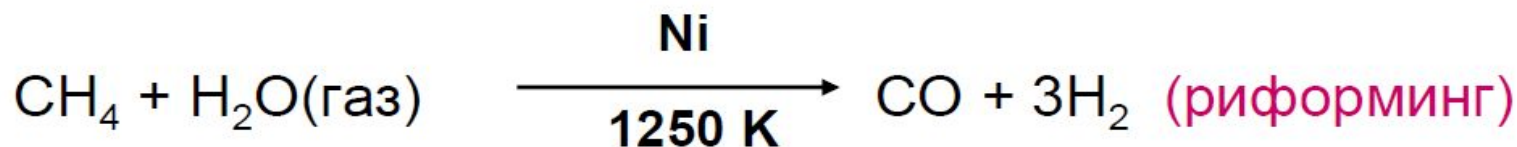
“тяжелая”
вода

Получение и свойства водорода

1. Получение в лаборатории



2. Получение в промышленности



Получение и свойства водорода

3. Электролиз воды

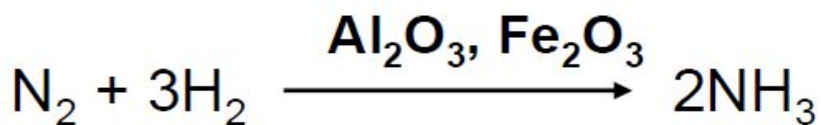
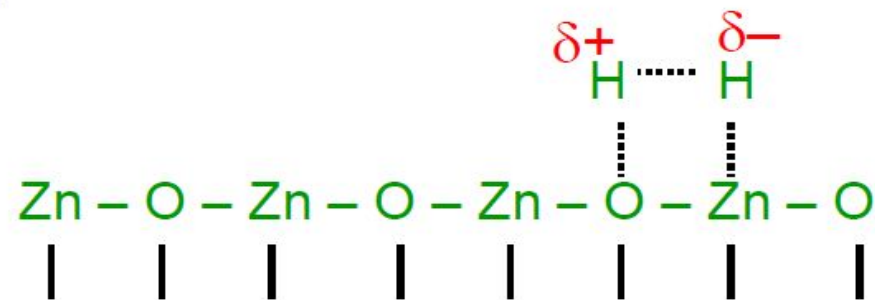
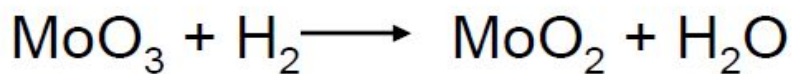
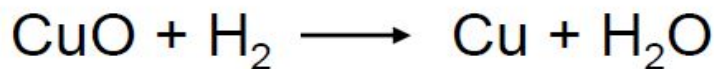
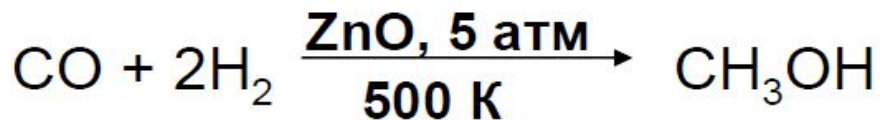


4. Низкая реакционная способность

$T_{\text{ат}} = 2000 \text{ K}$. На холоду в темноте реагирует только с F_2

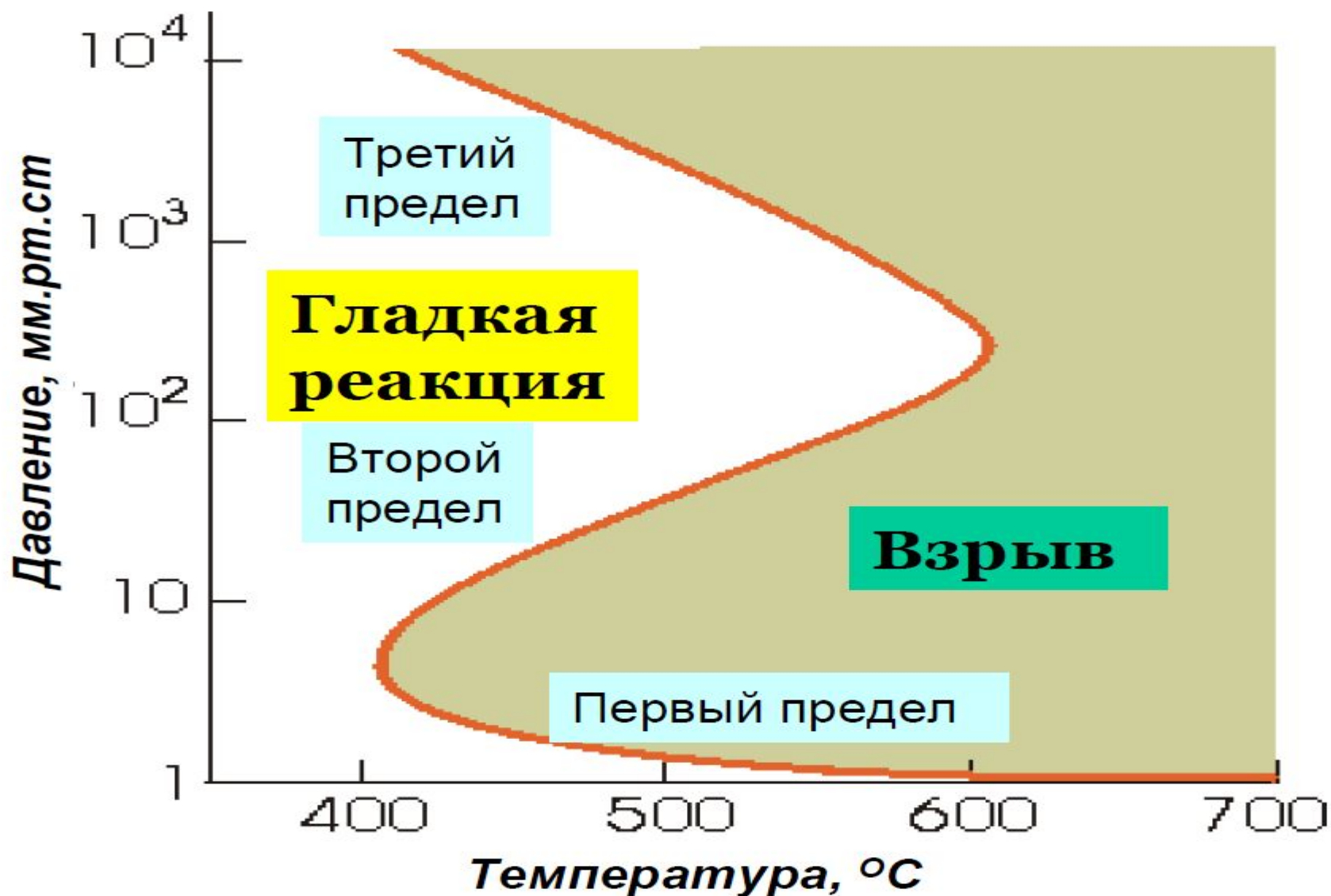


5. Активация гетеролитической диссоциации

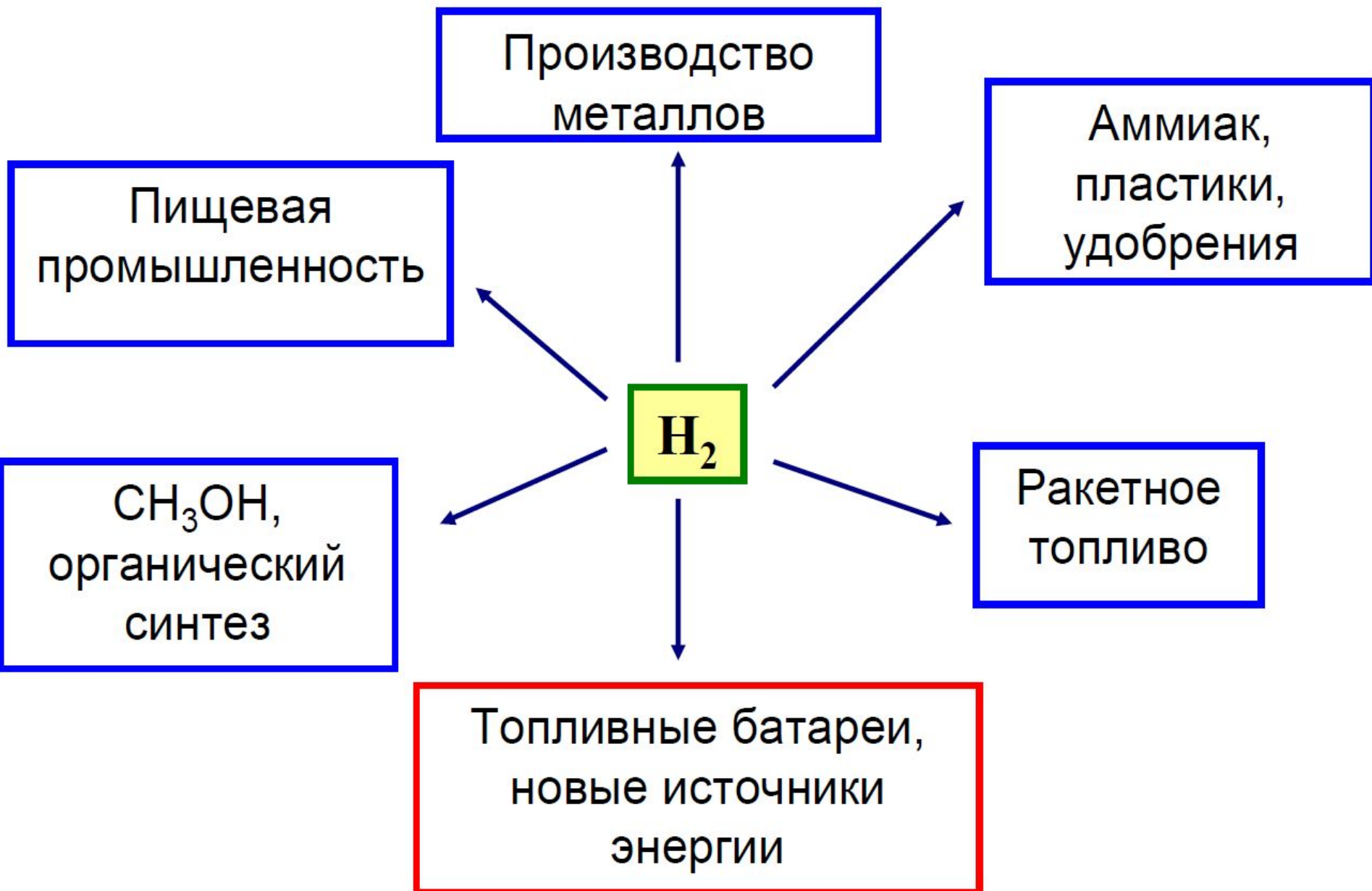


Взрывоопасность водорода

Для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$



Применение водорода



Водородная связь

Водородная связь образуется между связанным водородом и наиболее электроотрицательными элементами, имеющими неподеленную электронную пару

E , кДж/моль

H ... FH 29

H ... OH₂ 25

H ... NH₃ 17

H ... SH₂ 7

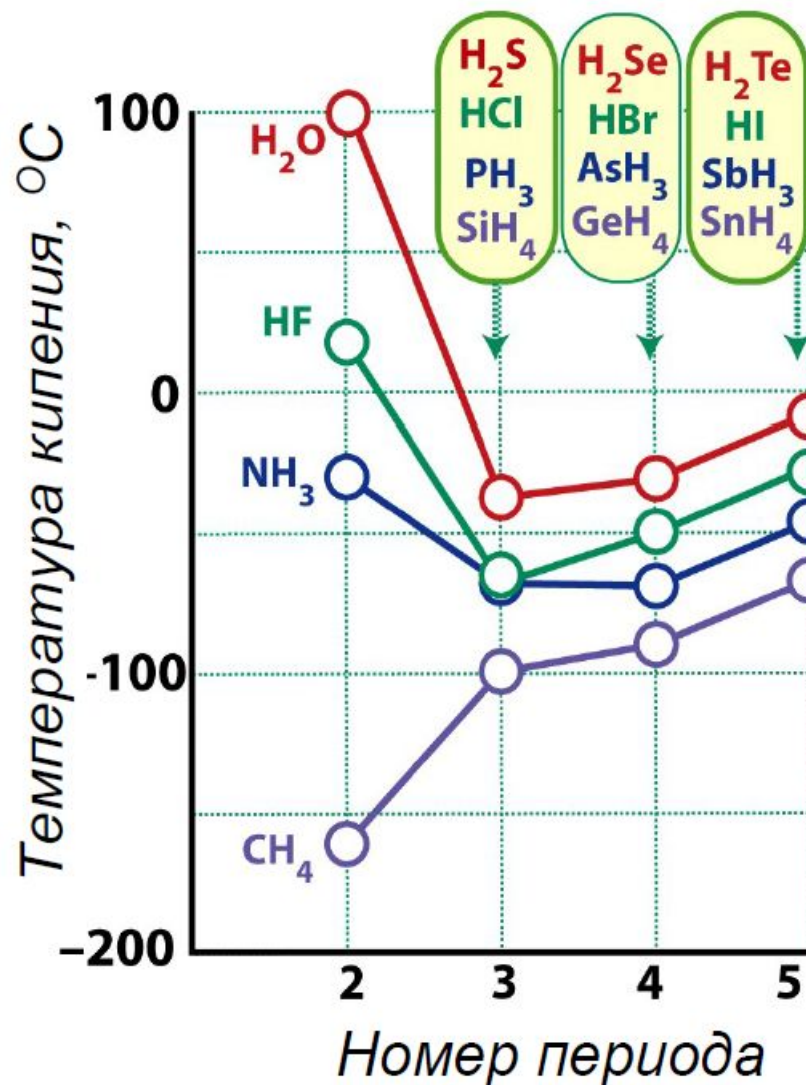


Figure 9-4

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Гидриды

	1	2																18/VIII	
																			He
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn



солеобразные

полимерные

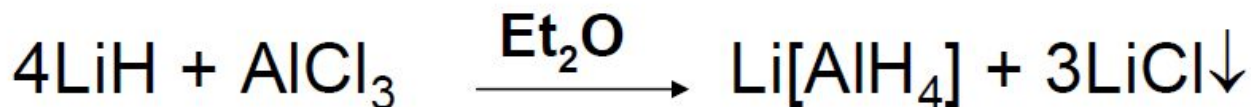
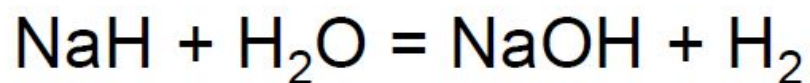
неизвестны

металлические

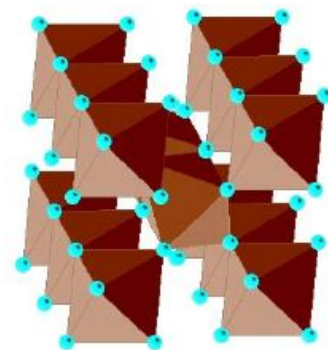
молекулярные

Гидриды

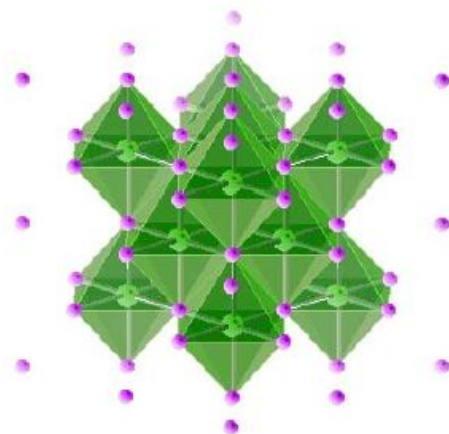
1. Солеобразные гидриды



Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:



MgH₂



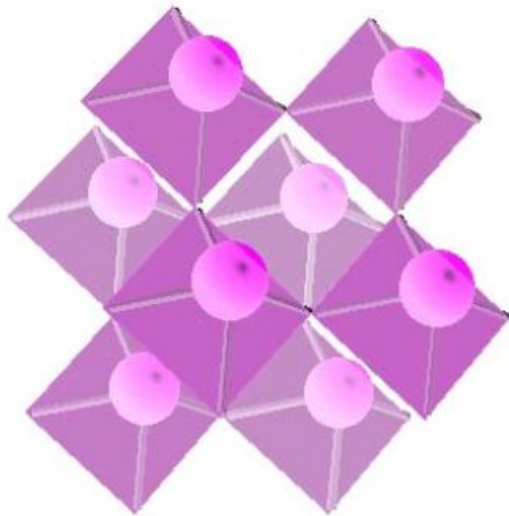
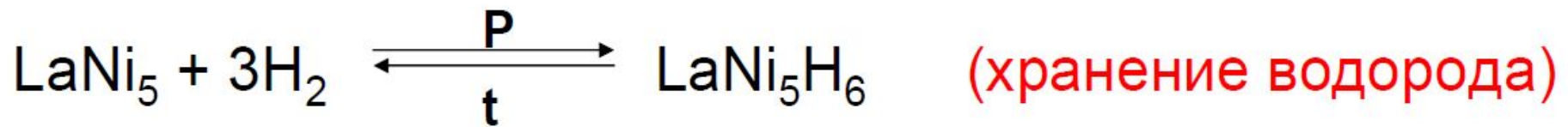
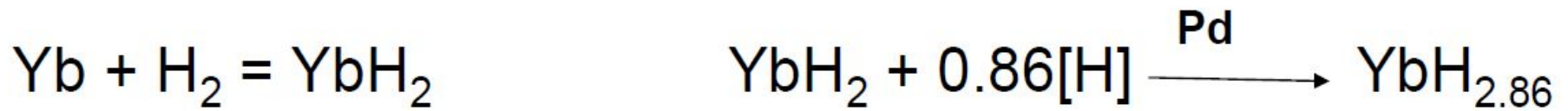
NaH

Ионные соединения!

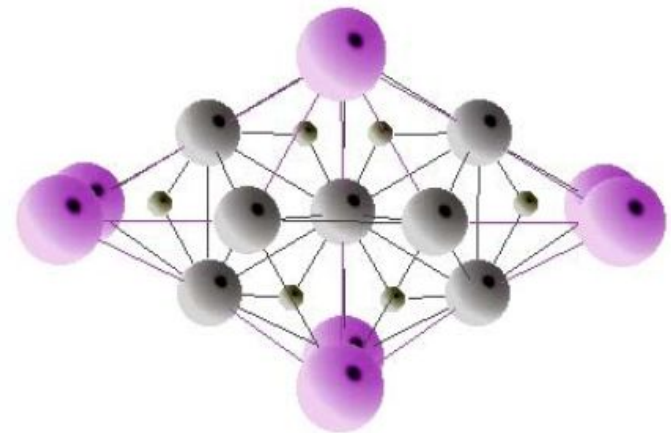
Гидриды

2. Металлические гидриды

Металлическая проводимость, нестехиометрия



ZrH_x

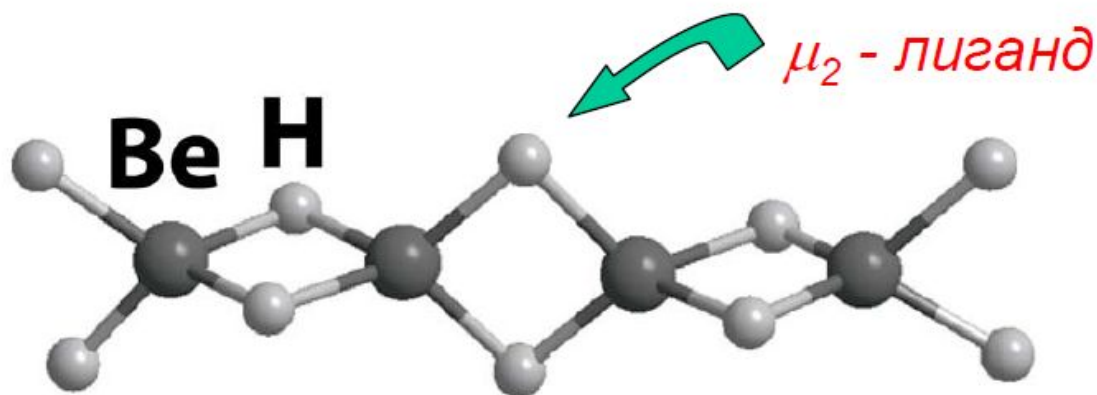
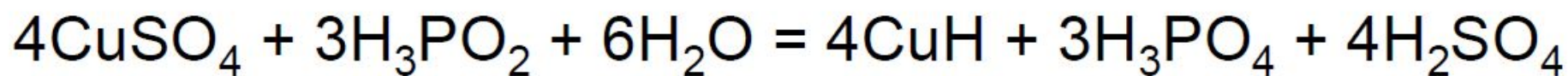
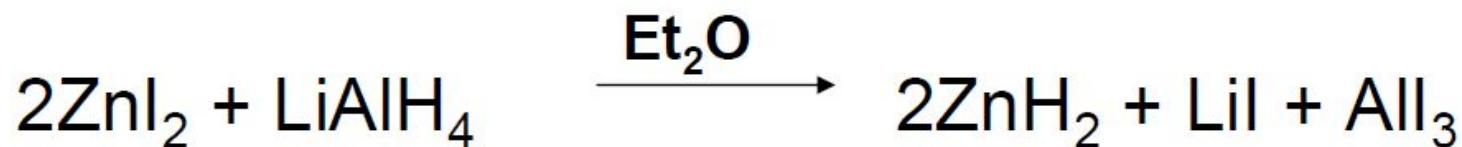


LaNi₅H₆

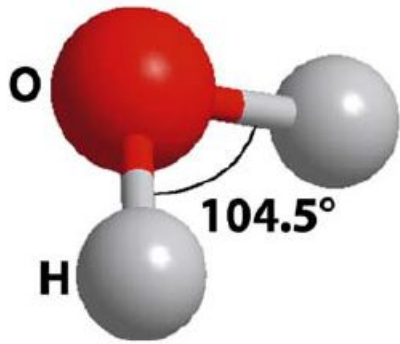
Гидриды

3. Полимерные гидриды

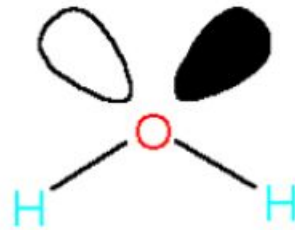
Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот



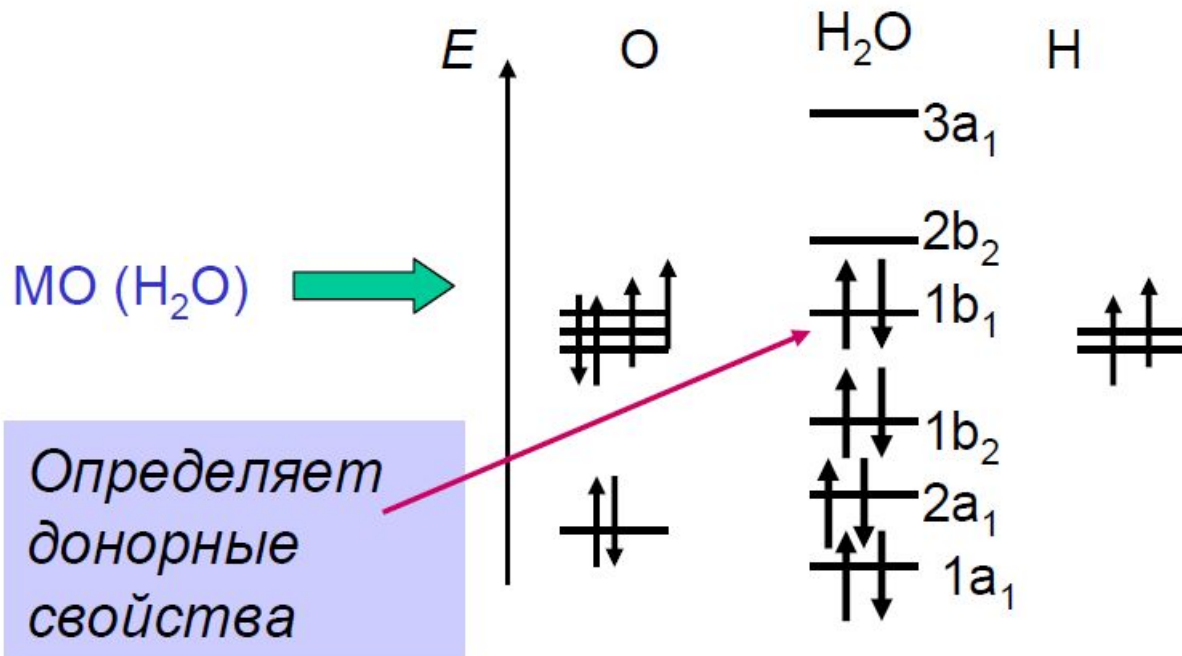
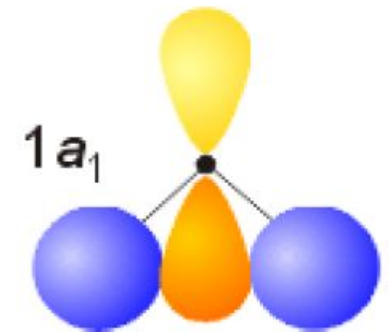
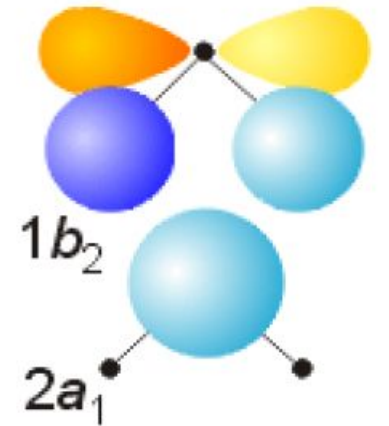
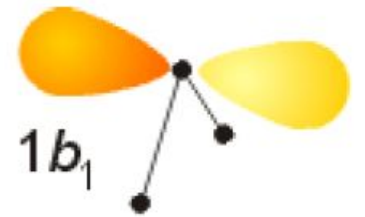
Вода



$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$



sp^3 – гибридизация
AB₂E₂ по Гиллеспи



Структура воды

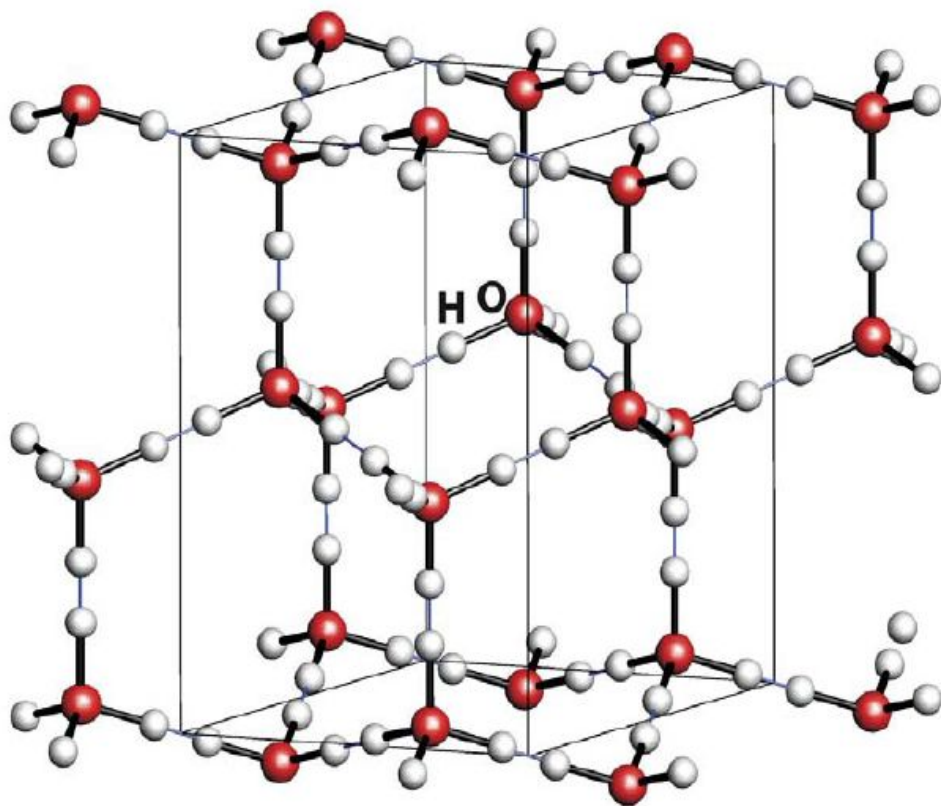


Figure 9-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Лед-1

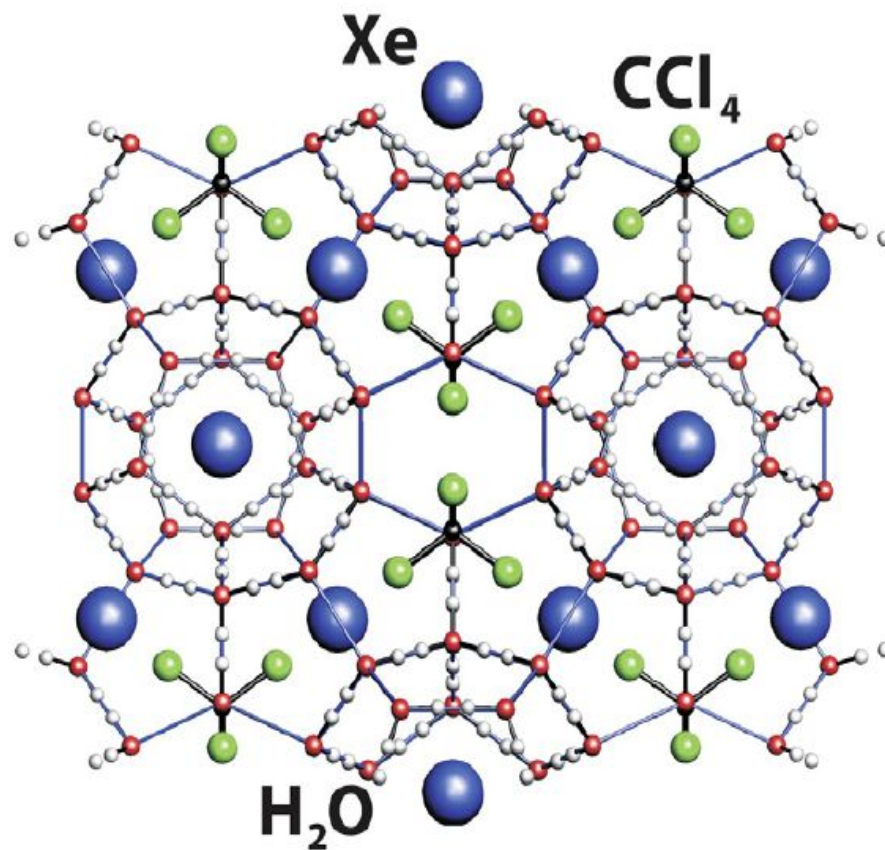


Figure 9-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Клатрат $(\text{Xe})_2(\text{CCl}_4)_6 \cdot 46(\text{H}_2\text{O})$

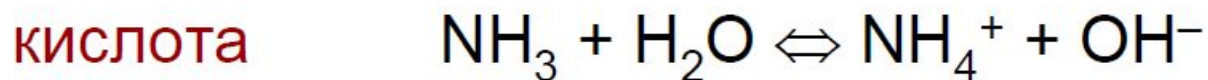
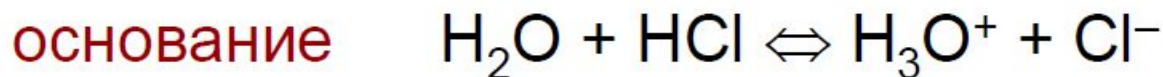
Свойства воды

1. $\Delta_f G^0_{298} = -237.1$ кДж/моль $\epsilon_{298} = 78.39$ $\mu = 1.84$ D

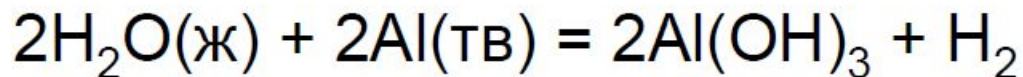
$d_{\text{ж}} = 1$ г/см³ $d_{\text{ТВ}} = 0.92$ г/см³



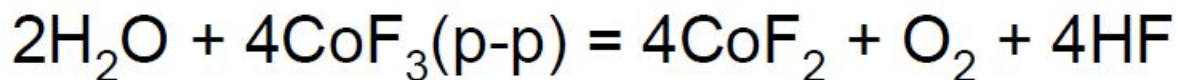
$k_W = 1 \cdot 10^{-14}$



3. Окислитель



4. Восстановитель



Пероксид водорода

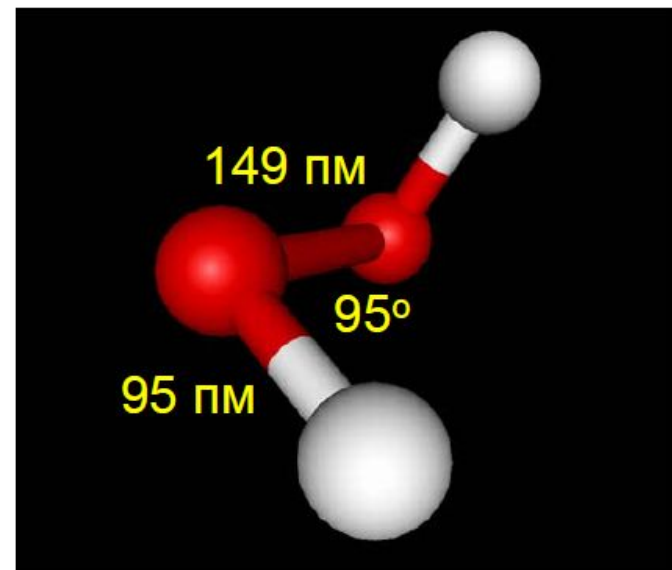
H_2O_2 бледно-голубая жидкость

$$T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$$

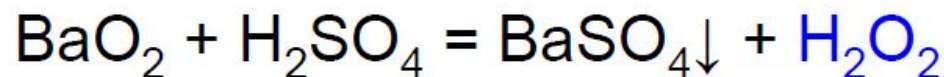
$$T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (с разложением)}$$

$$\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$$

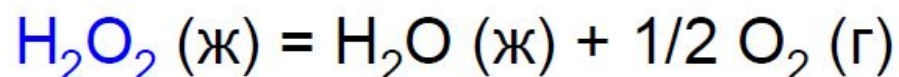
$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



Получение:

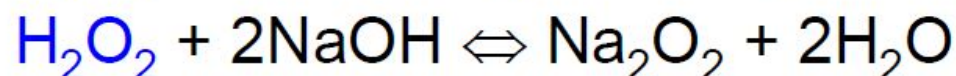
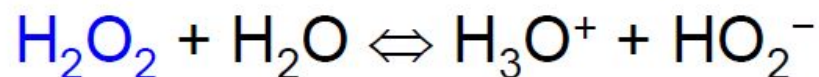


Разложение:



$$\Delta_r H^0_{298} = -98 \text{ кДж/моль}$$

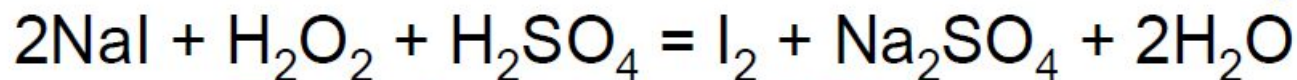
Кислота:



$$\text{pKa} = 11.65$$

Red/OX свойства H₂O₂

1. Сильный окислитель в кислой среде



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.78 \text{ В}$$

2. Восстановитель в кислой среде



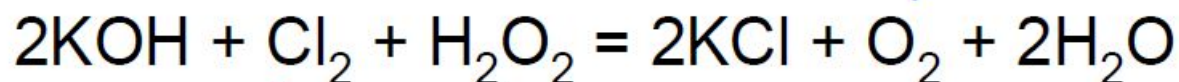
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

3. Окислитель в щелочной среде



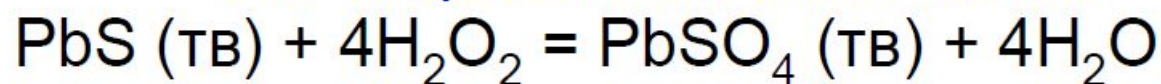
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

4. Восстановитель в щелочной среде



$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.15 \text{ В}$$

5. Гетерогенный окислитель



Элементы IIIA группы

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

B – бор, **Al** – алюминий, **Ga** – галлий, **In** – индий, **Tl** – таллий

Свойства элементов

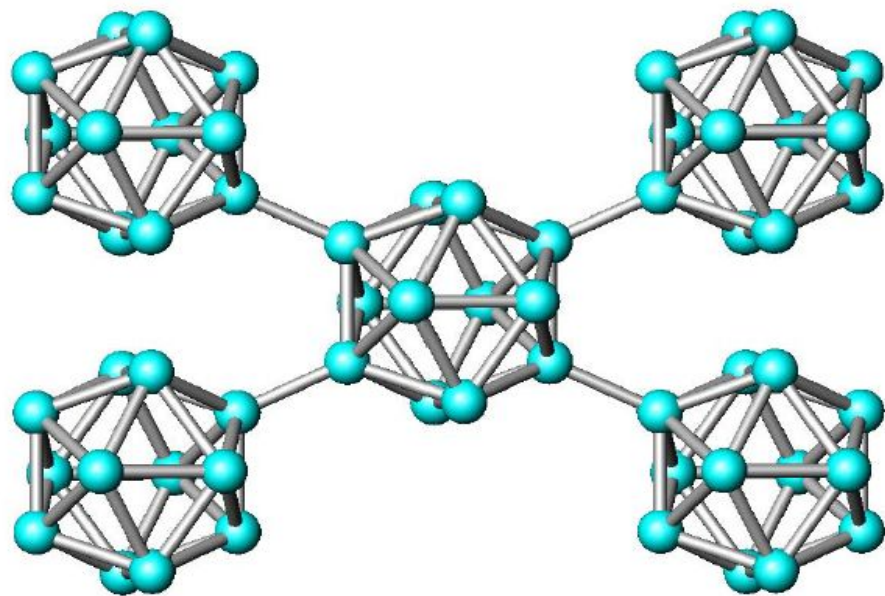
	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I_1 (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I_2 (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I_3 (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A_e (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	–
χ^P	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ^{AR}	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
С.О.	0,3	0,3	0,(1),3	0,1,3	0,1,(3)

Свойства бора

1. Единственный неметалл в 13 группе
2. Очень высокие т.пл. ($2573\text{ }^{\circ}\text{C}$) и т.кип. ($3660\text{ }^{\circ}\text{C}$)
3. $d = 2.35\text{ г/см}^3$ – черный, кристаллический бор
 $d = 1.73\text{ г/см}^3$ – коричневый, аморфный бор
4. Кристаллический бор очень твердый
(9.5 по шкале Мооса)
5. Кристаллический бор – полупроводник, $E_g = 1.55\text{ эВ}$
6. Бор имеет 2 стабильных изотопа ^{10}B , ^{11}B
 $^{10}_5\text{B} + ^1_0\text{n} = ^4_2\text{He} + ^7_3\text{Li}$ замедление нейтронов
7. Бор – восстановитель, $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87\text{ В}$

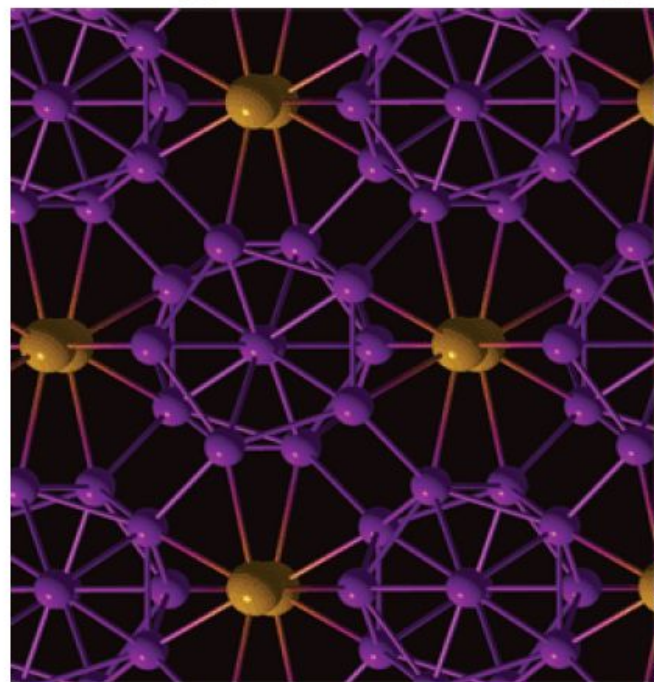
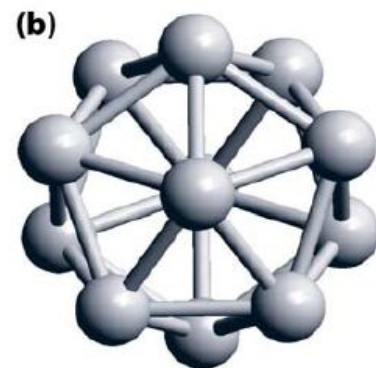
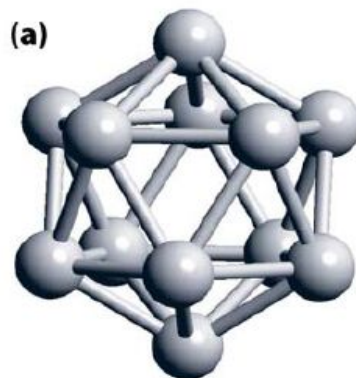
Строение бора

В основе кристаллического строения бора лежит икосаэдр B_{12}



$d(B-B) = 173$ пм
в икосаэдре B_{12}

$d(B-B) = 202$ пм
между икосаэдрами B_{12}



Новая форма – ионный бор
высокого давления ($B_2 + B_{12}$)

Химические свойства бора

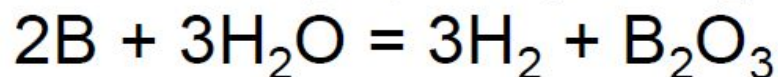
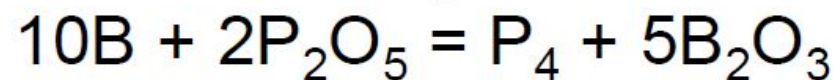
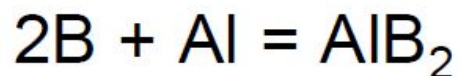
1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при н.у.

2. При нагревании реагирует с неметаллами



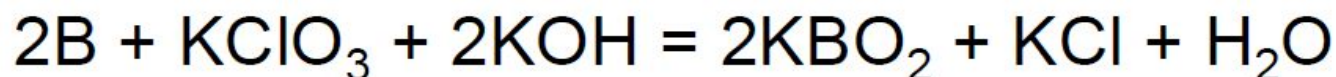
3. При $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ реагирует со многими

металлами и оксидами



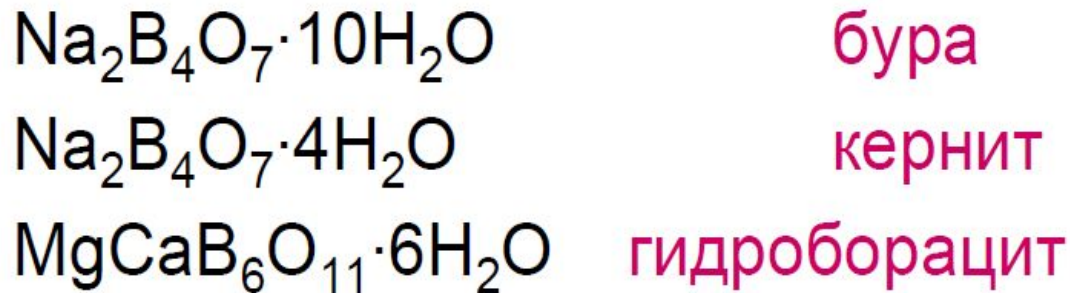
4. Окисляется кислотами-окислителями

и в щелочных расплавах

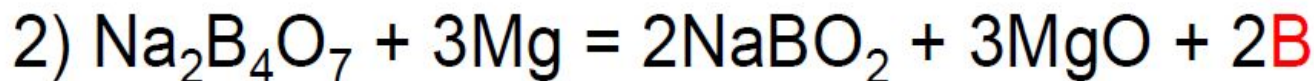
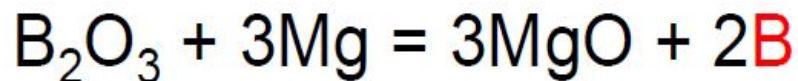
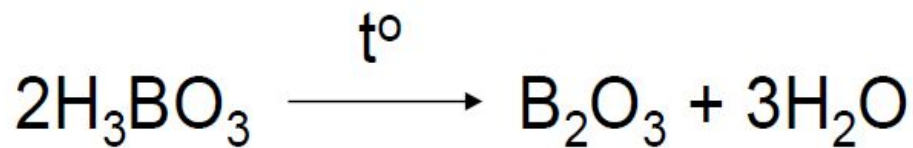
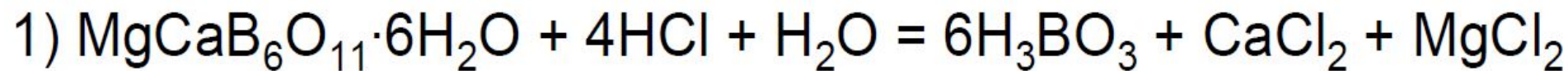


Получение бора

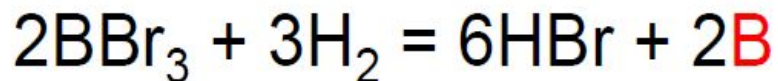
Бор встречается в виде оксидных минералов



Получение аморфного бора

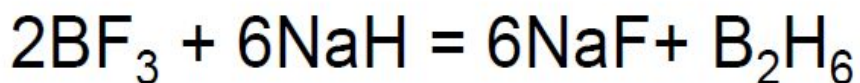


Получение кристаллического бора

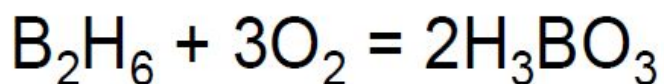
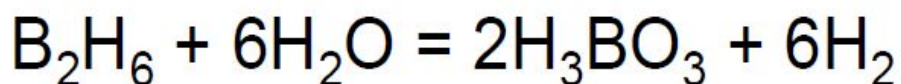


Диборан

1. BH_3 крайне неустойчив. Простейший боргидрид – B_2H_6



2. Гидролиз, окисление B_2H_6



3. Строение B_2H_6

$\text{B}-\text{H}$

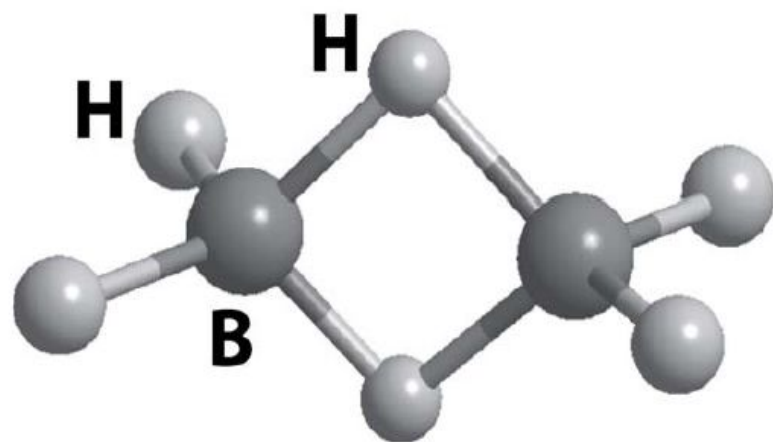
$\text{B}-\text{H}-\text{B}$

4 СВЯЗИ

2 СВЯЗИ

$2s-2e$

$3s-2e$

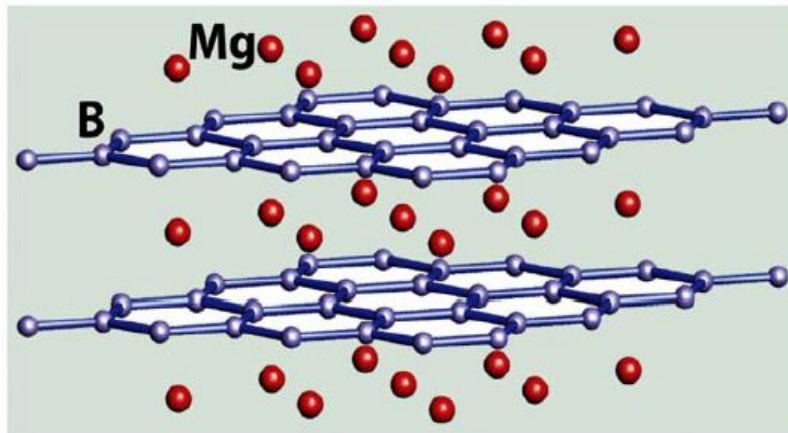


B : sp^3 – гибридные орбитали

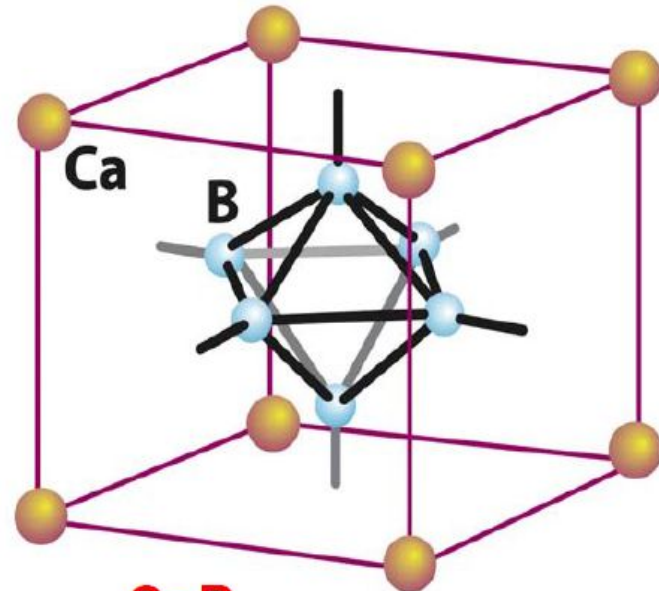
Всего $12e^-$: электрон-дефицитное соединение

Бориды

1. Образуются большинством металлов
2. Бориды d-металлов тугоплавки, часто нестехиометричны
т.пл. (ZrB) = 2996 °C
3. Получаются прямым взаимодействием при высокой t°
4. По кристаллическому строению делятся на 2 группы
 - Образованные внедрением атомов В в структуру металла
 - Содержащие кластеры В



MgB₂



CaB₆

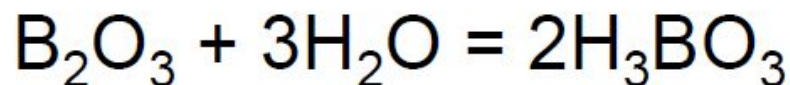
Кислородные соединения бора

1. Оксид бора B_2O_3

т.пл. 577 °С, т.кип. 1860 °С

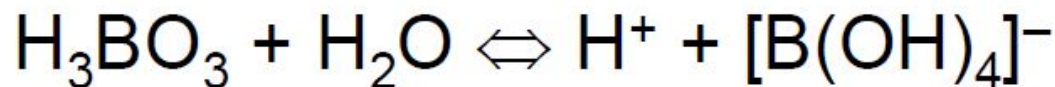
$$\Delta_f G^0_{298} = -1193.7 \text{ кДж/моль}$$

ангидрид борной кислоты,
легко переходит в аморфное состояние (стекло)



2. Ортоборная кислота H_3BO_3

твердое белое вещество
растворимое в воде (~15% при н.у.)
одноосновная кислота

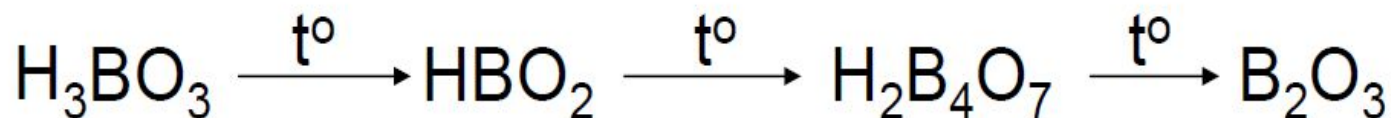


$$pK_a = 9.2$$

Кислородные соединения бора

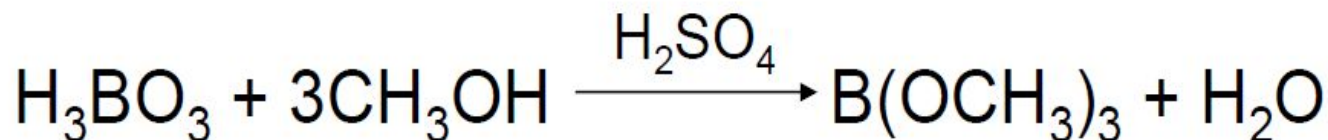
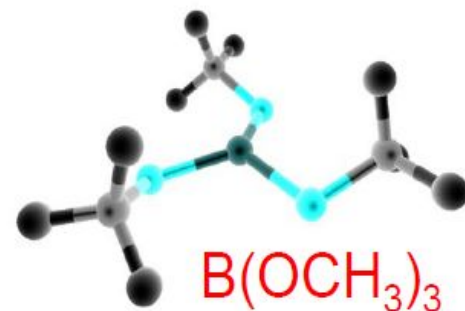
3. Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Твердое белое вещество, хорошо растворимо в воде
двухосновная кислота $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.1$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 5.1$
образуются только двузамещенные соли

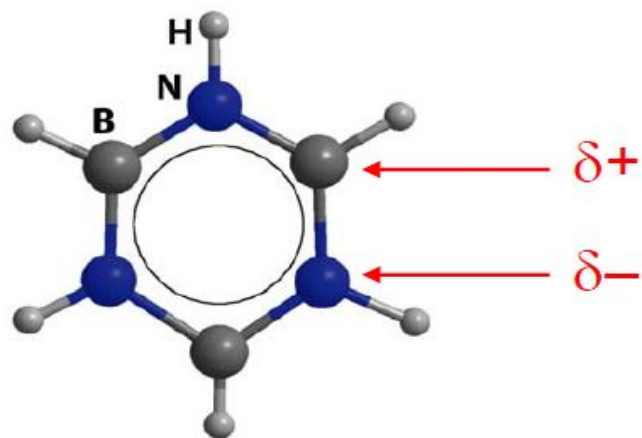
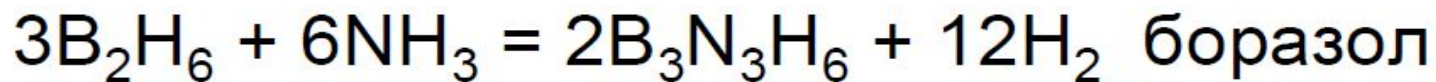


4. Эфиры борной кислоты

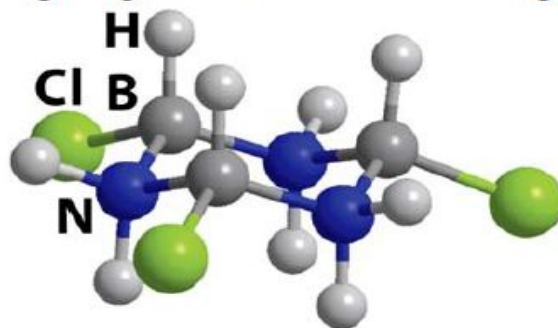
окрашивают пламя в зеленый цвет



Соединения бора с азотом



Ароматичность !

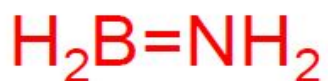


Аналог
трихлорциклогексана



боразан

sp^3



боразен

sp^2



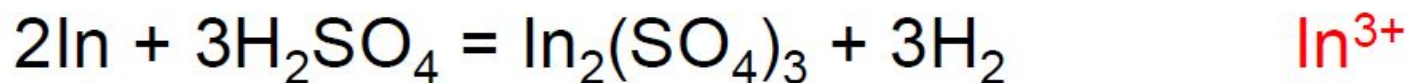
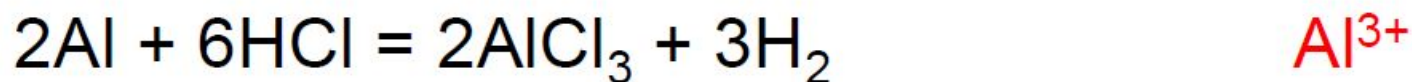
боразин

sp

Увеличение энергии связи B-N

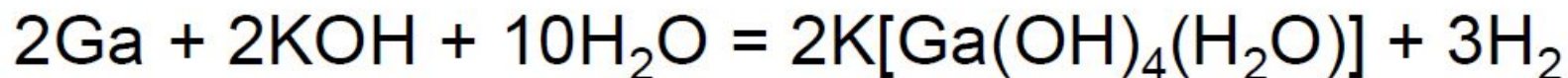
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях



2. Только Al пассивируется концентрированной HNO_3

3. Al, Ga, In растворимы в щелочах



4. Только Al реагирует с водой



5. Реагируют с неметаллами



Получение Al

Al – самый распространенный на Земле металл

8.5 массовых процентов в земной коре

Основные минералы:

бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

корунд Al_2O_3

каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

криолит Na_3AlF_6

Основной метод получения:

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6



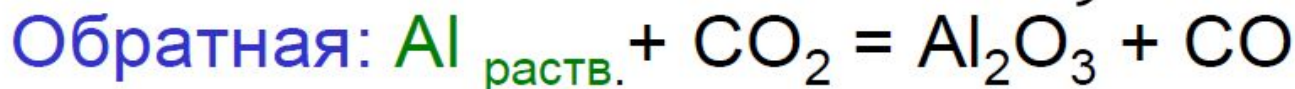
Получение Al

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6
с графитовым электродом

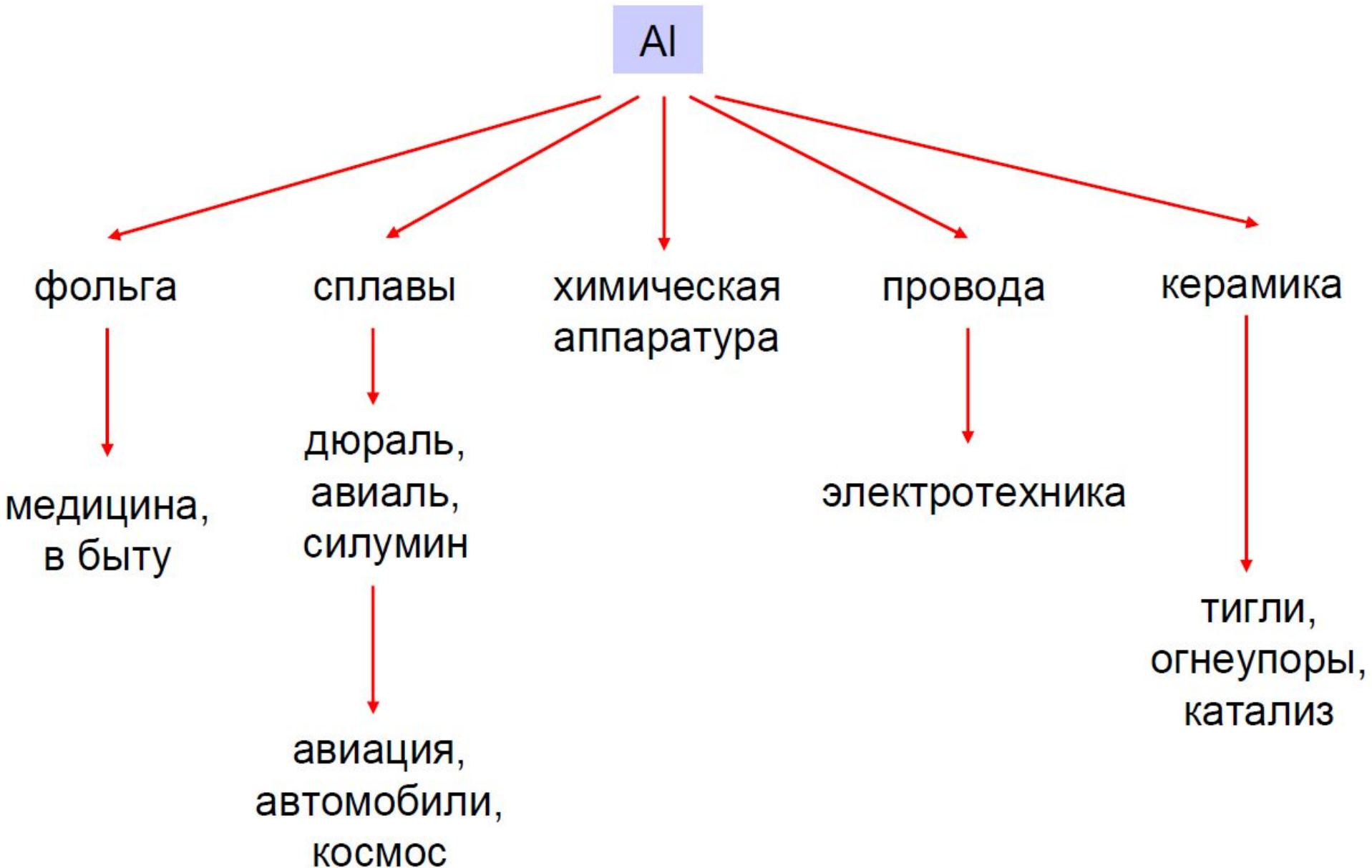
Основной катодный процесс: $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$

Основной анодный процесс: $2\text{O}^{2-} - 4e + \text{C} = \text{CO}_2$

Химические реакции:



Применение AI



Получение и применение Ga, In, Tl

Ga, In, Tl своих значимых минералов не имеют

Ga, In – из отходов производства Al или Zn

Tl – сопутствует свинцу в сульфидных рудах

Ga, In, Tl получают электролизом водных растворов солей, очищают переплавкой в инертной атмосфере

Ga, In применяют:

1. В качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов

2. В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InP, InAs

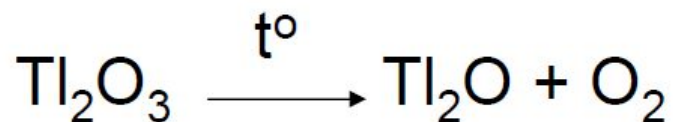
Tl практически не применяется ввиду высокой

ТОКСИЧНОСТИ

Оксиды Al, Ga, In, Tl

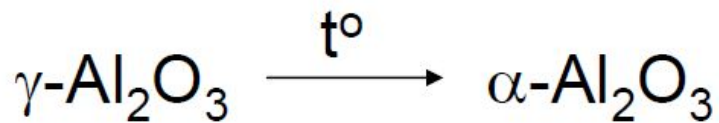
	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Цвет	белый	белый	желтый	коричневый
Т.пл., °C	2045	1795	1900	716 (p)
К.ч.	6	6	6	6
$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

1. Al_2O_3 , Ga_2O_3 имеют 2 модификации
2. In_2O_3 имеет собственный структурный тип
3. Tl_2O_3 разлагается при нагревании

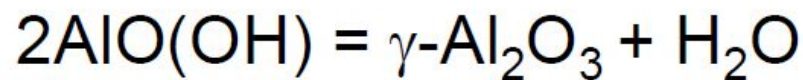


Оксиды Al, Ga, In, Tl

4. Оксиды и гидроксиды алюминия

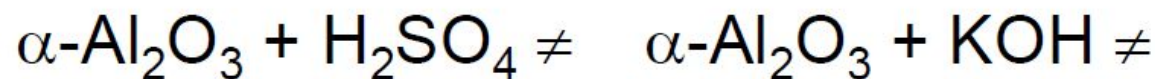


$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд, $d=4.0 \text{ г/см}^3$



$400 \text{ }^\circ\text{C}$

$d=3.5 \text{ г/см}^3$



$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ диаспор

$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ бёмит

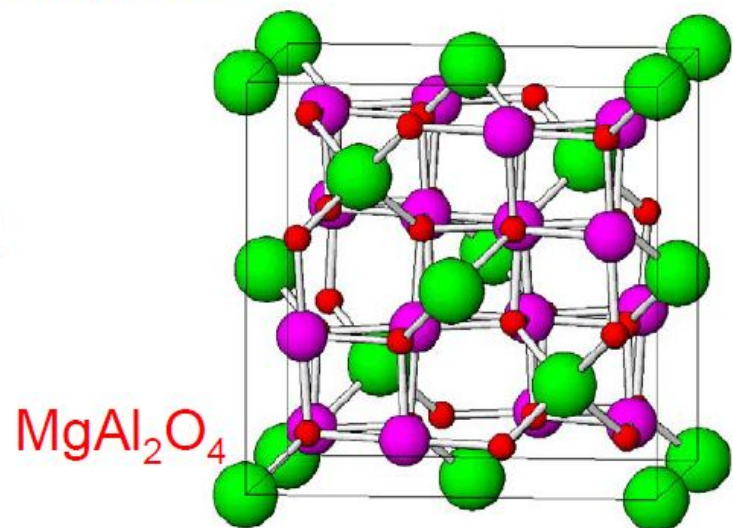
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ гидрогиллит

$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ гиббсит

5. Al_2O_3 образует сложные оксиды:

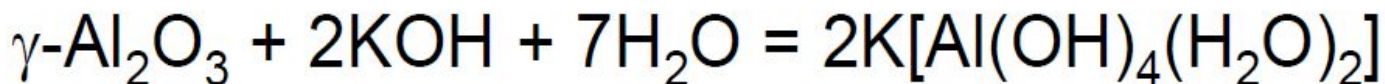
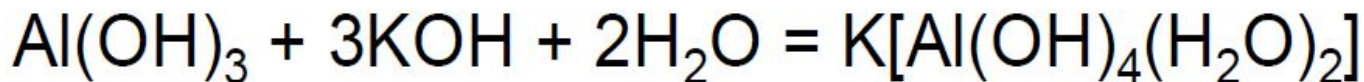
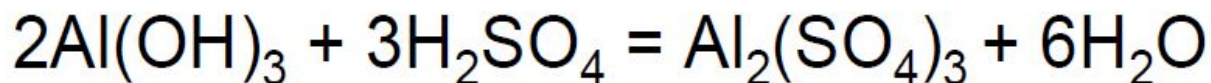
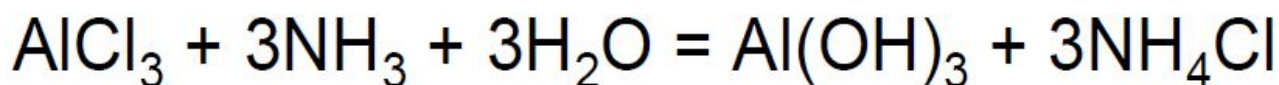
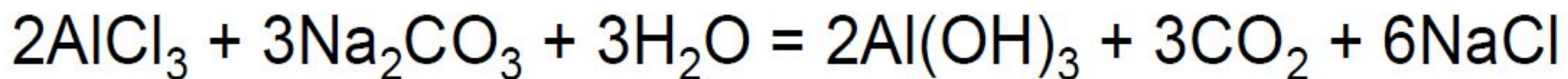
BeAl_2O_4 – хризоберилл,

MgAl_2O_4 – шпинель

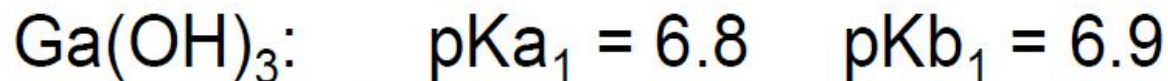


Оксиды Al, Ga, In, Tl

6. Амфотерность $\text{Al}(\text{OH})_3$



7. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



“идеальная” амфотерность

Элементы IV группы

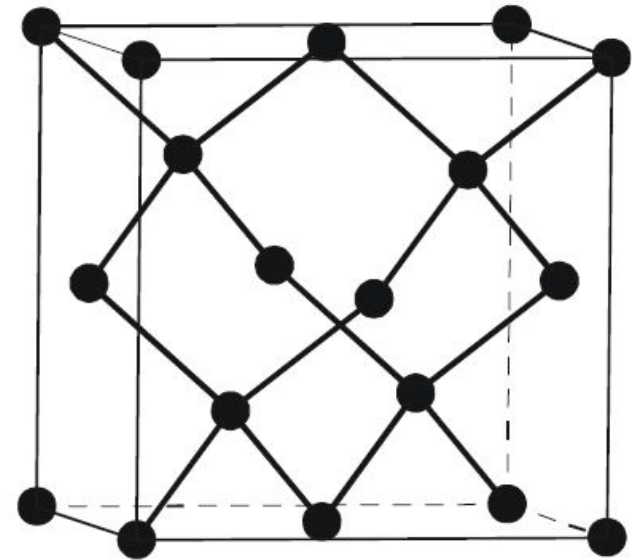
H								(H)	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr			In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra								

C – углерод, **Si** – кремний, **Ge** – германий, **Sn** – олово, **Pb** – свинец

Свойства простых веществ

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	–	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	C–C 346	Si–Si 236	Ge–Ge 186	Sn–Sn 151	Pb–Pb 92
	C=C 598	Si=Si 310	Ge=Ge 270	Sn=Sn 190	
	C≡C 813				
E_g (эВ)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

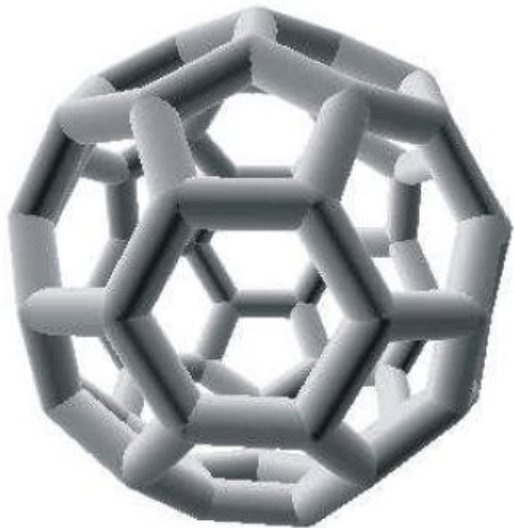
Аллотропия углерода



Алмаз

sp^3

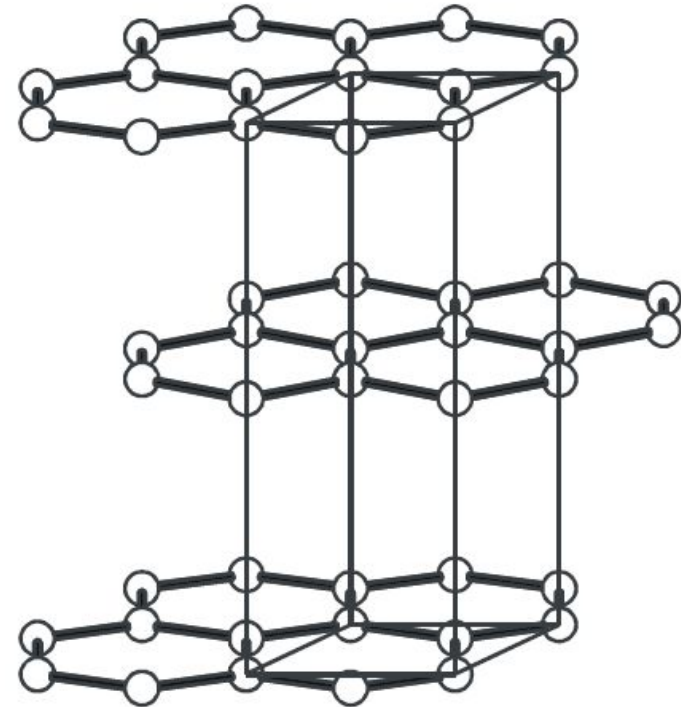
$d = 154 \text{ пм}$



Фуллерен C_{60}

$d(6,6) = 139 \text{ пм}$

$d(5,6) = 146 \text{ пм}$



Графит

sp^2

$d = 142 \text{ пм}$

Аллотропия углерода

Алмаз

прозрачные
кристаллы

самое твердое в-во

изолятор,
высокая
теплопроводность

нерастворим

горит в O_2
горит в F_2

переходит в
графит при 1800 K

образует карбиды

Графит

черные пластины

мягкий

металлический
проводник
(анизотропный)

нерастворим

горит в O_2
горит в F_2

термодинамически
стабилен

интеркалируется

Фуллерен

черные кристаллы

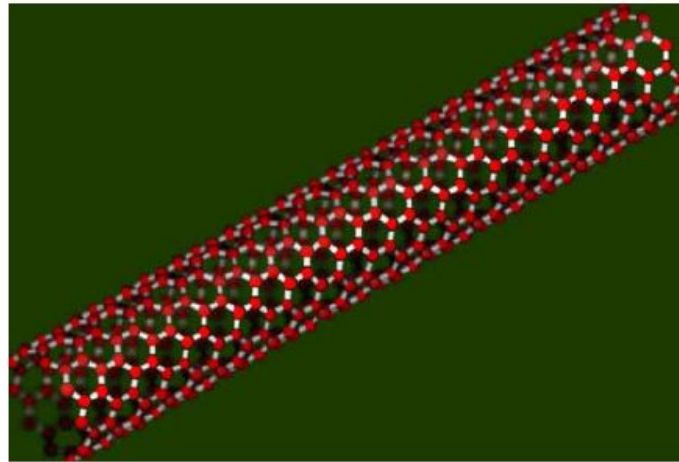
умеренно твердый

растворим в орг.
растворителях

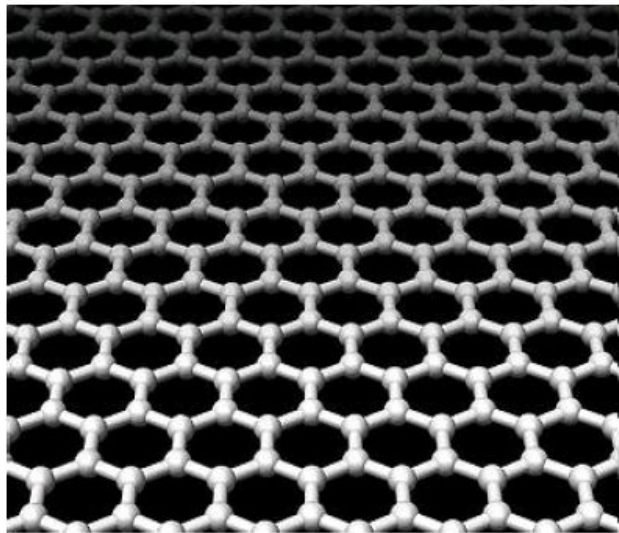
с F_2 образует
фторофуллерены

образует фуллериды

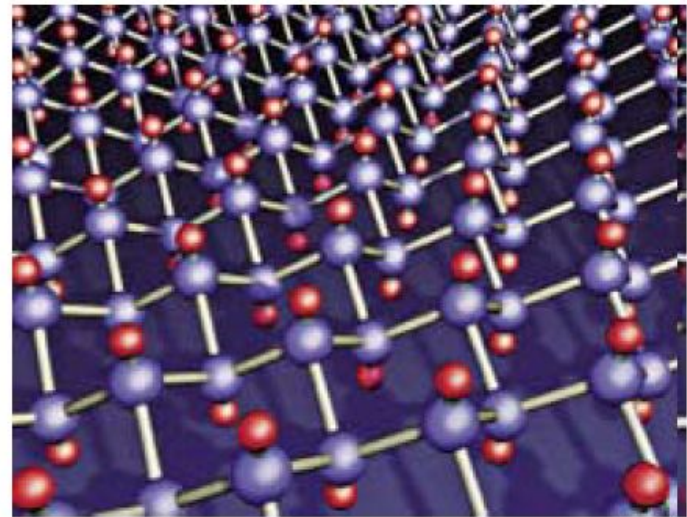
Новые формы углерода



Углеродная нанотрубка
Длина до 10 мкм, диаметр 10-15 нм



+H₂
→
плазма

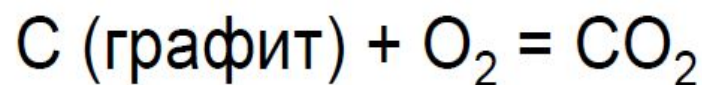
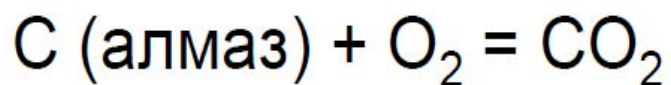


Графен –
один слой графита

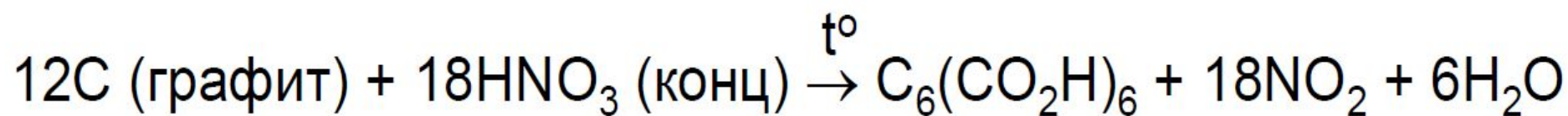
Графан –
гидрированный графен

Свойства углерода

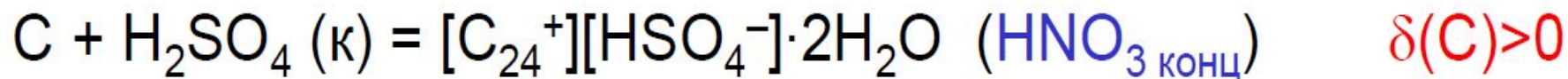
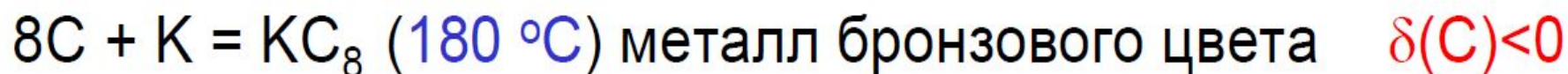
1. Горение



2. Окисление графита



3. Интеркалирование графита

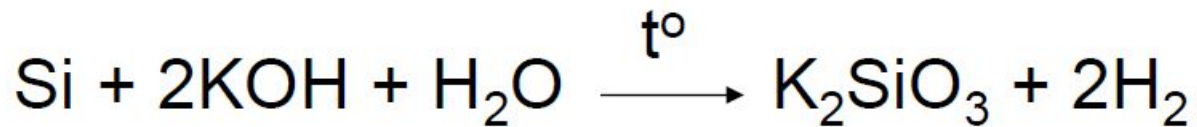


Свойства кремния

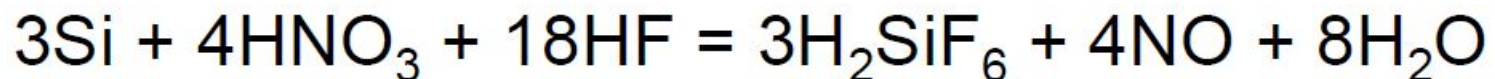
1. Si имеет бóльшую реакционную способность, чем C



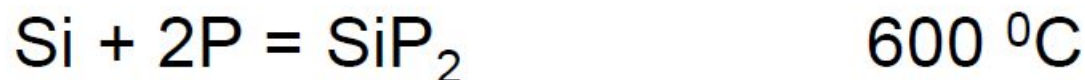
2. Si растворяется в щелочах, но не в кислотах



3. Si окисляется в присутствии F^-



4. Si реагирует с Br_2 , I_2 , S, P, N, B при нагревании



Применение С

Алмаз: украшения, абразивы, резцы



Графит: смазка, электроды, тугоплавкие материалы, замедлители нейтронов, покрытия, пенографит ($d \sim 1 \text{ г/см}^3$)



Сажа: краски, резина

Активированный уголь: адсорбент, в медицине

Волокна: усилители полимеров

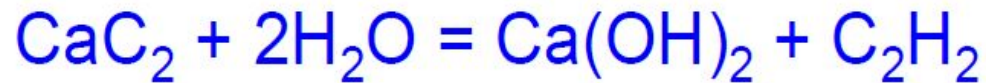
Карбиды

-  ионные
-  металлические
-  молекулярные
-  металлоидные
-  неизвестны

Li	Be												B	!	N	O	F	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni						As	Se	Br	
Rb	Sr	La/Lu	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru										I	
Cs	Ba	Ac/Lr	Hf	Ta	W	Re	Os											
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			

Карбиды

1. Карбиды активных металлов реагируют с водой



2. Карбиды ранних переходных металлов, кремния, бора обладают высокой твердостью

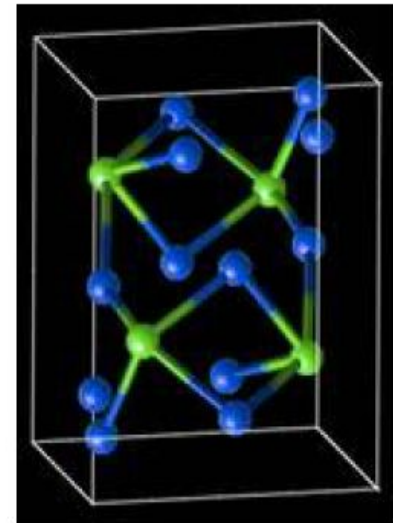
(ковалентные карбиды)



3. Ковалентные карбиды химически инертны

4. Fe_3C – цементит, составная часть чугуна

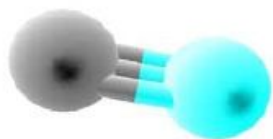
т.пл. 1700 °С



Fe_3C

Оксиды углерода

CO, CO₂, C₃O₂ (O=C=C=C=O)



CO

угарный газ



CO₂

углекислый газ

Т.пл., °С

-205

—

Т.кип., °С

-191

-78

$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль

-110.5

-393.5

$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль

-137

-394

Е связи, кДж/моль

1075

806

d(C-O), пм

113

116

μ , D

0.11

0

Электроны

10 (N₂, CN⁻)

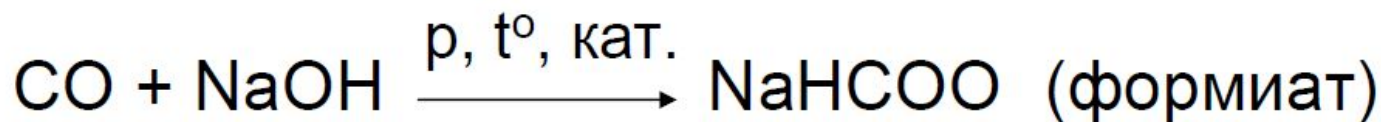
16 (N₂O, N₃⁻)

Свойства СО

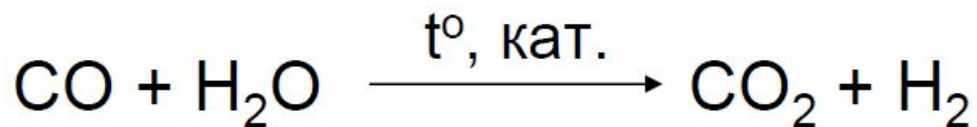
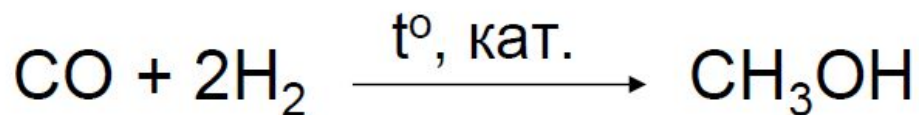
1. Получение



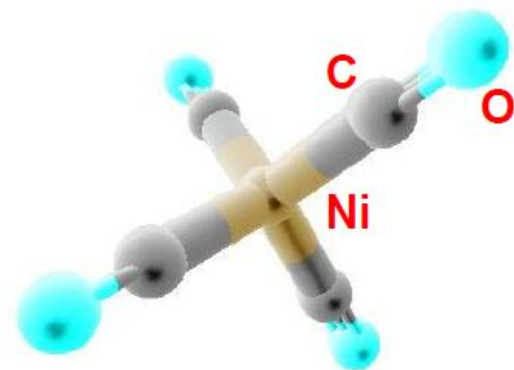
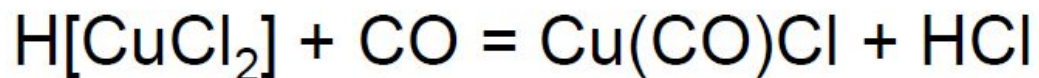
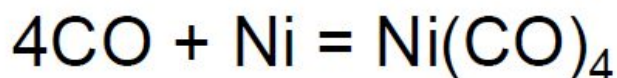
2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.



3. При высоких температурах



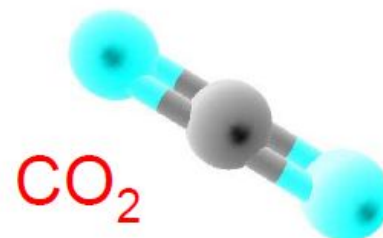
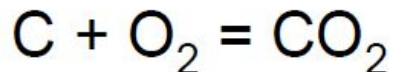
4. Образует карбонилы



$\text{Ni}(\text{CO})_4$

Свойства CO₂

1. Получение

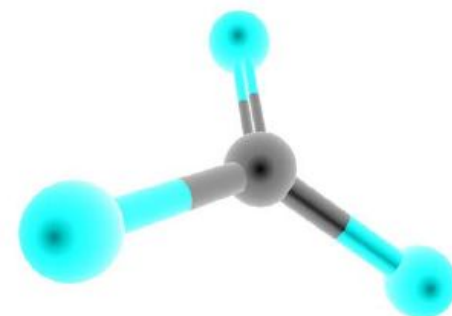


2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение

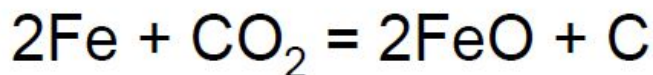


$$pK_{a1} = 3.9$$

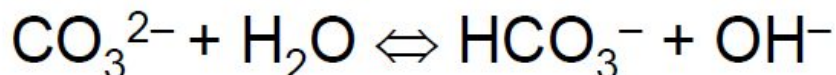
$$pK_{a2} = 10.3$$



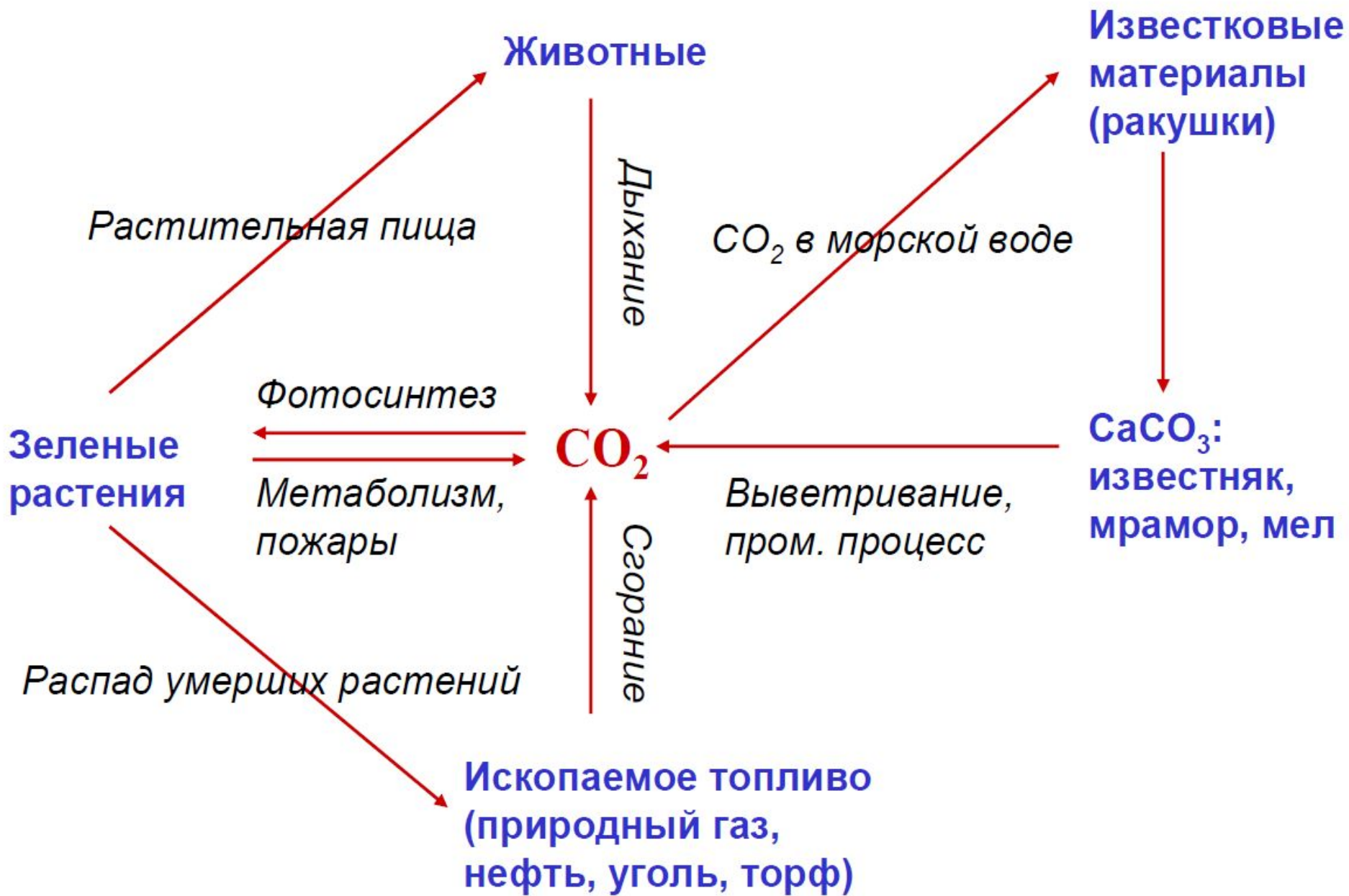
3. Окислитель при высокой температуре



4. Карбонаты: HCO₃⁻ хорошо растворимы, CO₃²⁻ – плохо

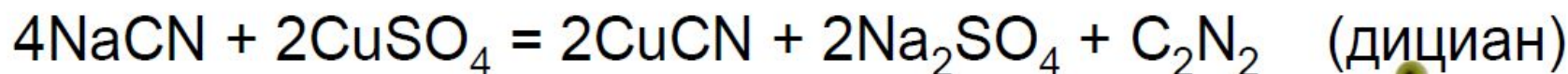
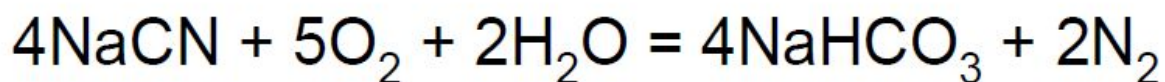
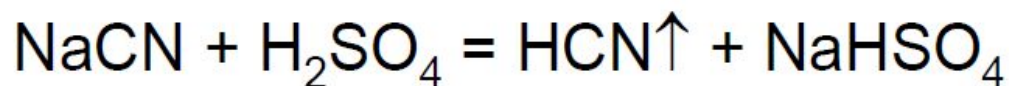
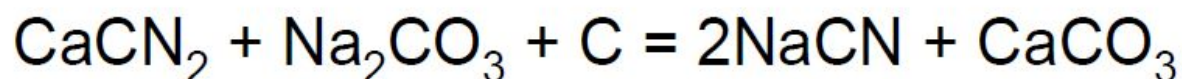
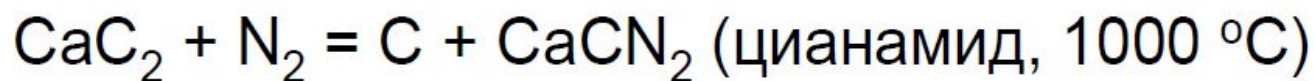


Оборот CO_2 : парниковый газ



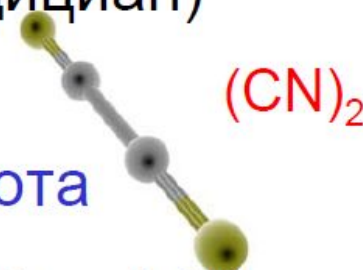
Кислоты HCN, HSCN

1. Циановодород HCN, т.пл. $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.кип. $26\text{ }^{\circ}\text{C}$
раствор в воде – синильная кислота $pK_a = 9.31$



2. Родановодород HSCN, т.пл. $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,

Раствор в воде – тиоциановая (родановая) кислота



(реактив на Fe^{3+})

Общие закономерности

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Олово и свинец – металлы.
2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа до 9 для свинца.
3. Углерод полиморфен. Способность образовывать кратные связи и способность к катенации изменяются по одному ряду (C >> Si > Ge > Sn > Pb).
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, увеличивается ионность оксидов и галогенидов.
5. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов. В ряду Ge – Sn – Pb уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.
6. Только свинец проявляет сильные окислительные свойства в высшей степени окисления. В с.о. +2 все элементы, кроме свинца, проявляют восстановительные свойства.

Элементы V группы

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

N – азот, **P** – фосфор, **As** – мышьяк, **Sb** – сурьма, **Bi** – висмут

Свойства простых веществ

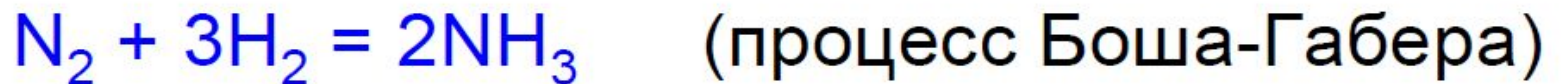
	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	только N ₂	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$\Delta G_{св}$ кДж/моль	N–N 160	P–P 214	As–As 134	Sb–Sb 126	Bi–Bi 104
	N=N 432				
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

Реакции молекулярного азота

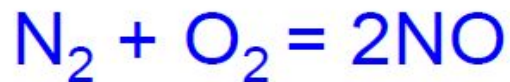
1. С металлами при нагревании



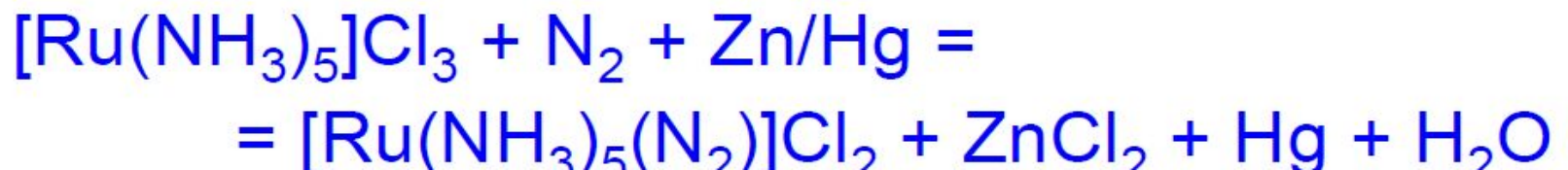
2. С H_2 на катализаторе



3. С O_2 в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов



Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (объем) или 76% (масса)

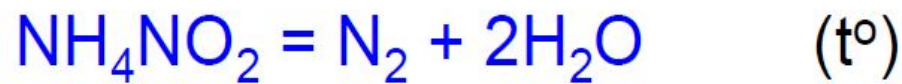
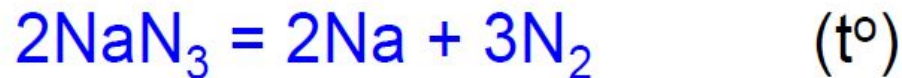
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

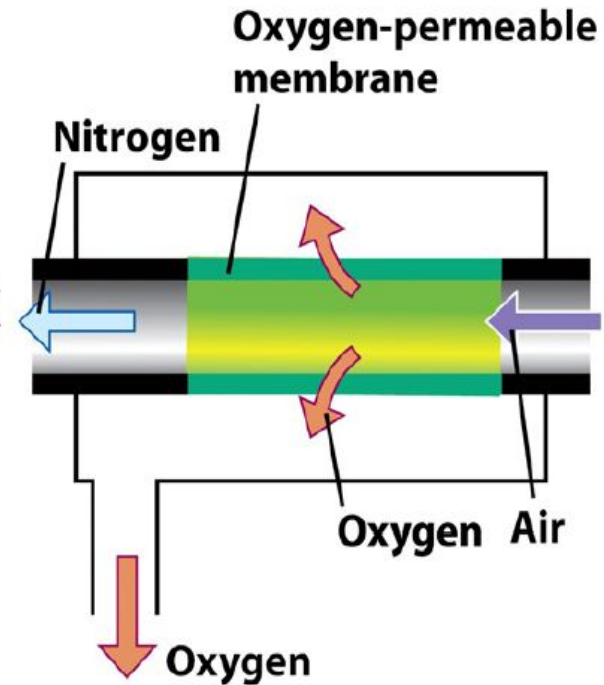


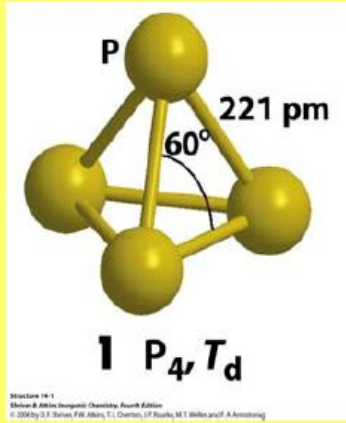
Figure 14-3
Silver & Atlas Inorganic
© 2006 by D.F. Shriver, P.W.



Аллотропия фосфора

Элементы могут существовать в более, чем одной форме, которые называются **аллотропными модификациями** и имеют разные физические и химические свойства

Белый фосфор



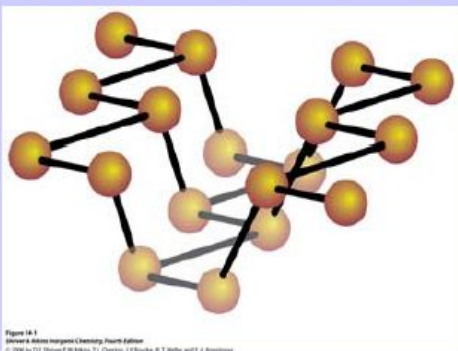
$d(\text{P-P}) =$
219-223 pm

Фосфор Гитторфа
(фиолетовый)

Сложная слоистая структура:
P₇ и P₈, «сшитые» в слои

Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

Черный фосфор



Фосфор
высокого давления
(кубический)

Свойства аллотропов фосфора

Белый фосфор

Белое воскообразное
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,
самовозгорается
при 25°C

Растворим в CS_2 ,
 PCl_3 , C_6H_6 , ТГФ, SO_2

Реагирует с OH^- ,
легко окисляется

Очень токсичен

Существует в
виде P_4

Красный фосфор

красное вещество

$d\approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-
возгорается при 260°C

растворим в Hg

окисляется сильными
окислителями

мало токсичен

возгоняется с
образованием P

Черный фосфор

черные кристаллы
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель
неизвестен

окисляется сильными
окислителями

нетоксичен

стабилен
термодинамически

Свойства аллотропов фосфора

1. P_4 – термодинамически стандартное состояние (по определению)



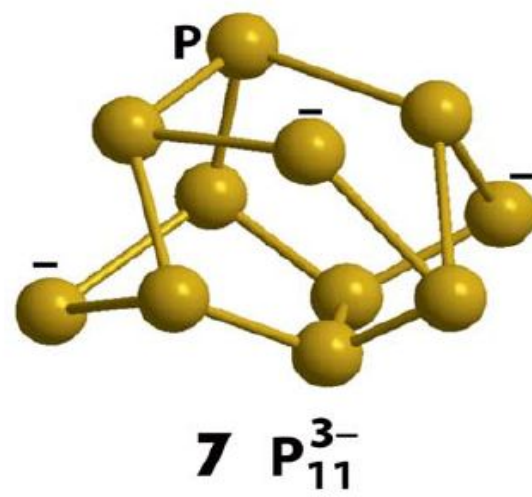
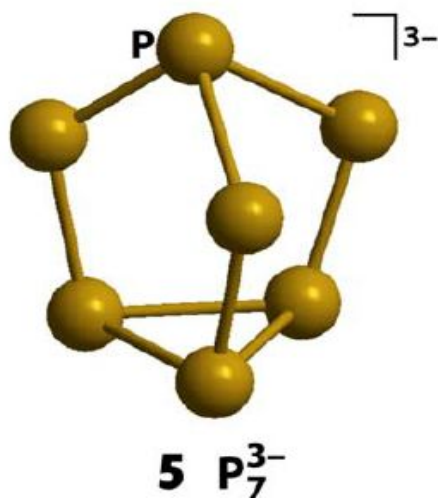
2. Черный фосфор химически инертен

3. Красный фосфор окисляется в разных условиях



Свойства аллотропов фосфора

4. Белый фосфор очень реакционноспособен



Получение и применение фосфора

Основные минералы фосфора:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фосфорит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$ апатит



← Апатиты →



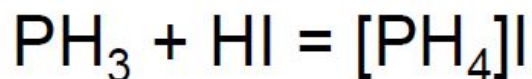
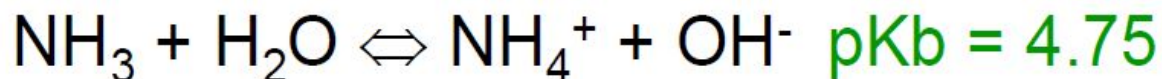
Важнейшие статьи применения:

- фосфорные удобрения
- пищевая промышленность
- химический синтез (H_3PO_4 , P_2O_5 , PCl_3)

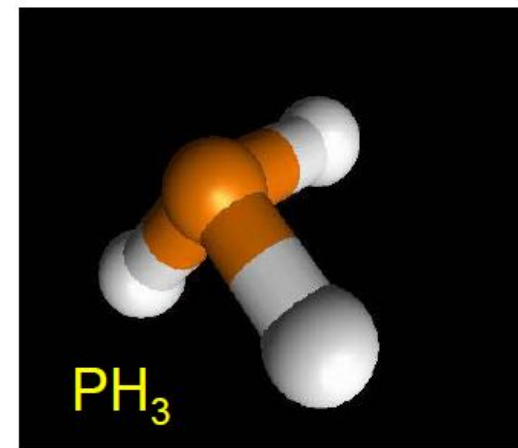
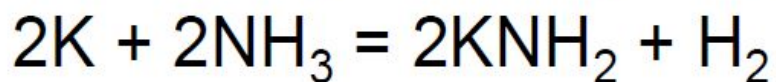


Свойства ЭН₃

1. Основания



2. Кислоты

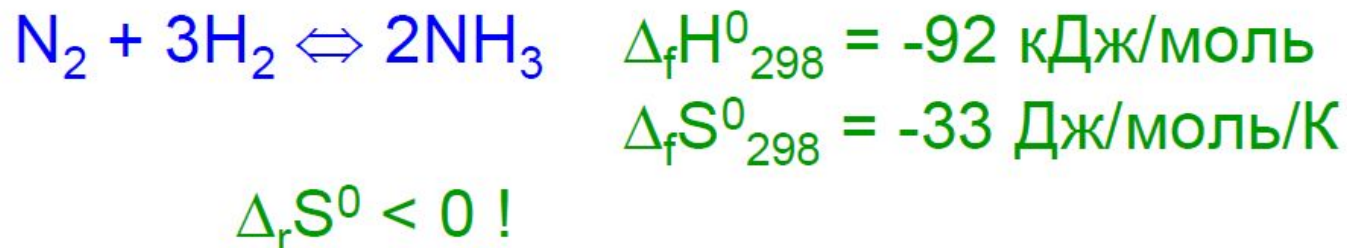


3. Окисление



Получение и окисление аммиака

1. Процесс Боша-Хабера



Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$$P = 200 \text{ атм}$$

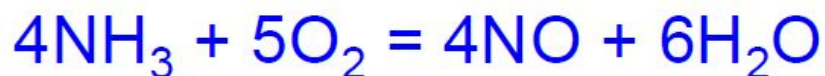
$$T = 450 \text{ }^\circ\text{C};$$



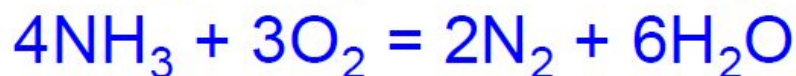
увеличение выхода

увеличение скорости

2. Направления окисления NH_3



кат. Rh/Pt (быстро)



без кат.



кат. Rh/Pt (медленно)

Выбор условий: **поток газов через катализатор**

Жидкий аммиак

1. Аммиак – жидкость между -77.8°C и -33.4°C

$$(\Delta T = 44.4 \text{ K})$$



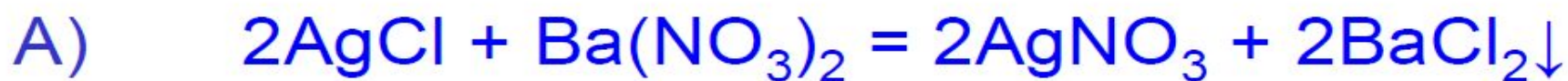
Меньшая способность растворять ионные соединения в случае отсутствия ионного взаимодействия, чем у воды

2. Растворение щелочных металлов



Жидкий аммиак

3. Реакции в жидком аммиаке:



обмен



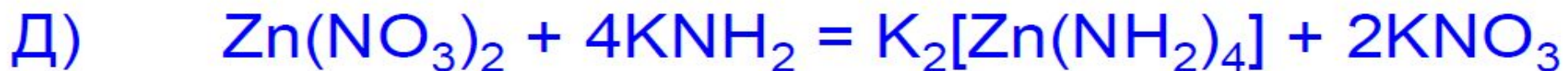
нейтрализация



кислота



основание



комплекс

Гидразин

1. Гидразин N_2H_4 – бесцветная жидкость, растворимая в воде

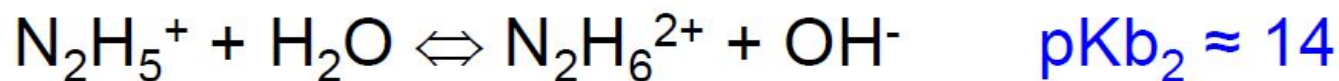
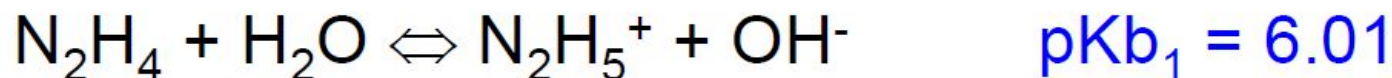
т.пл. $2^\circ C$, т.кип. $114^\circ C$, $\Delta_f H^0_{298} = 50.5$ кДж/моль

2. Получение

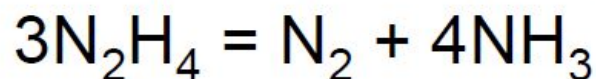
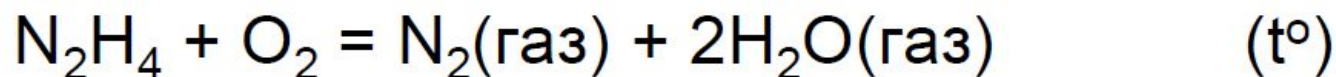


кат. Mn^{2+}

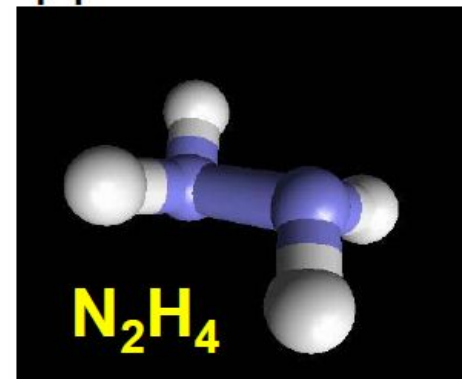
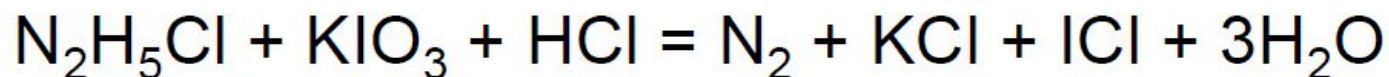
3. Основание



4. Окисление и разложение



5. Сильный восстановитель



Азотистоводородная кислота

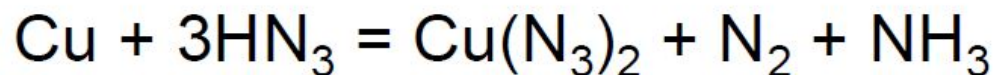
1. Азотистоводородная кислота HN_3 (бесцветная жидкость)

т.пл. -80°C ; т.кип. 36°C ; $\Delta_f H^0_{298} = 265$ кДж/моль

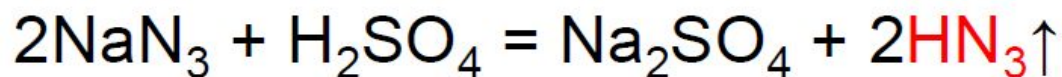
2. Слабая кислота



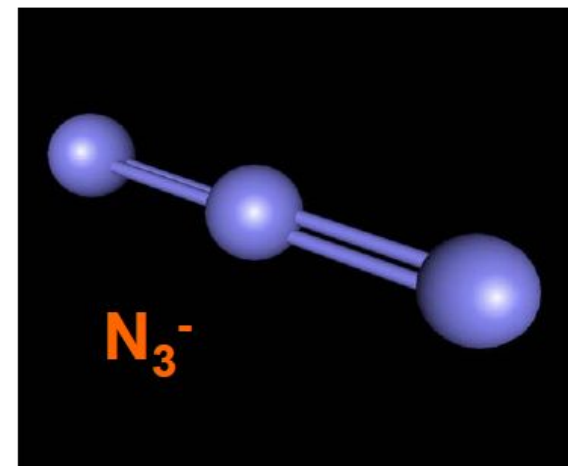
3. Окислитель



4. Получение



симметричный анион,
 $d(\text{N-N}) = 116$ пм

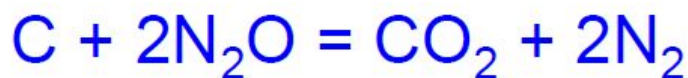


Оксиды азота

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
с.о.	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Т.пл., °C	-90.7	-163.7	-101	—	-11	32.4 (субл)
Т.кип., °C	-88.7	-151.8	3.5 (разл)	—	21.2	—
Цвет	бесцв	бесцв	синий	бурый	бесцв	бесцв

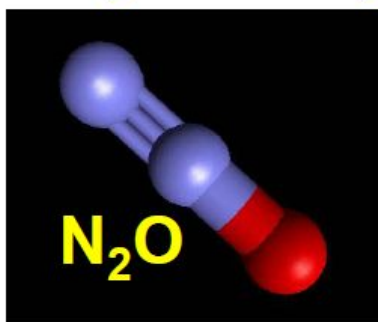
Оксиды азота

1. Закись азота, оксид азота (I) N_2O «веселящий газ»



250°C } получение

поддерживает горение



Линейная молекула

$$d(N-N) = 113 \text{ пм}$$

$$d(N-O) = 119 \text{ пм}$$

2. Получение монооксида азота, оксида азота (II) NO



Оксиды азота

3. NO – молекула-радикал

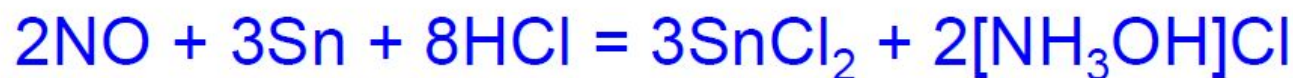
$d(\text{N-O}) = 115 \text{ пм}$ строение: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^1 4\sigma^0$
один неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали – нет димеризации !



4. NO не растворяется в воде, не реагирует с H^+ и OH^-



5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



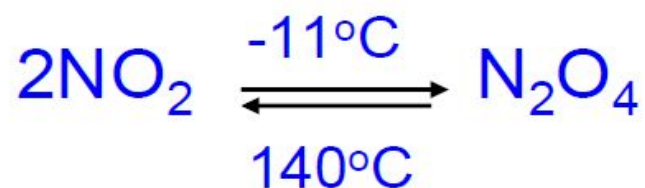
Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3

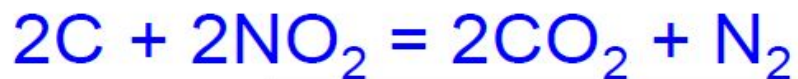
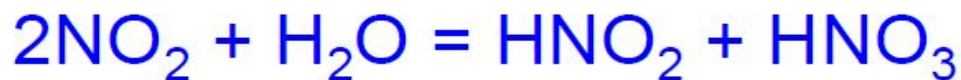


ангидрид

7. Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4



$$\Delta_r H^0_{298} = -55 \text{ кДж/моль}$$

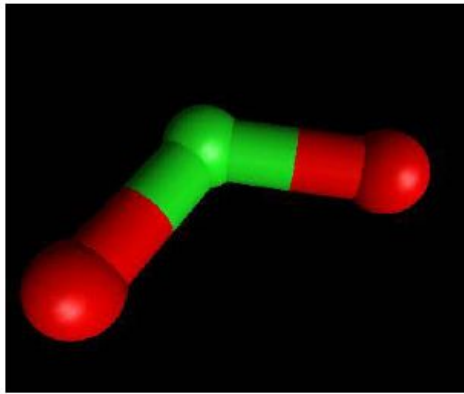


поддерживает горение

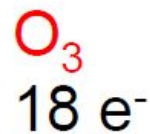
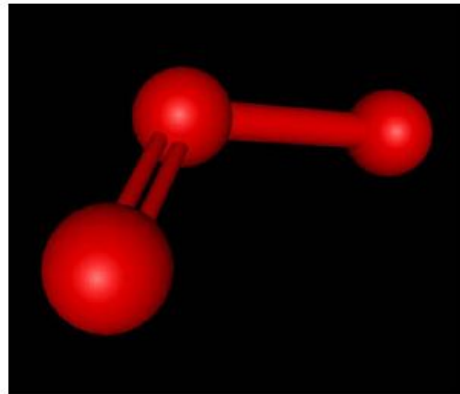


Оксиды азота

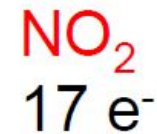
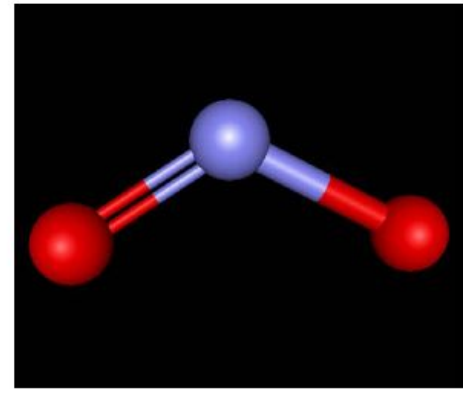
8. Димеризация NO_2



1 неспаренный e^-
на разрыхляющей
орбитали

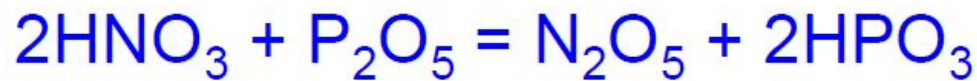


нет неспаренных e^-

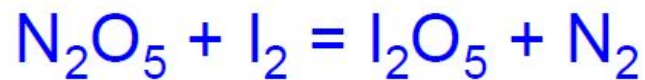


1 неспаренный e^-
на связывающей
орбитали

9. Азотный ангидрид, оксид азота (V) N_2O_5



получение



окислитель

взрывоопасен !

Кислородные кислоты азота



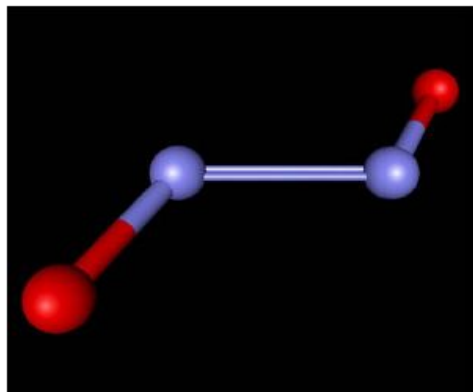
азотноватистая



Бесцветное твердое
вещество

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 8.1$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 11$$

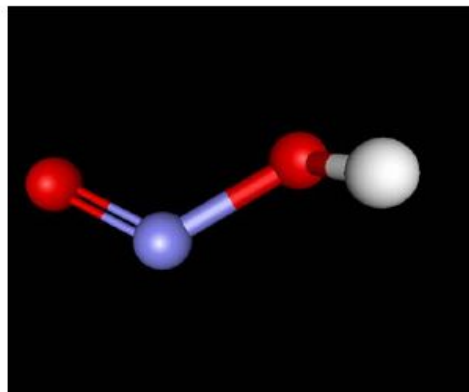


азотистая



существует только
в растворе

$$\text{pK}_{\text{a}} = 3.37$$

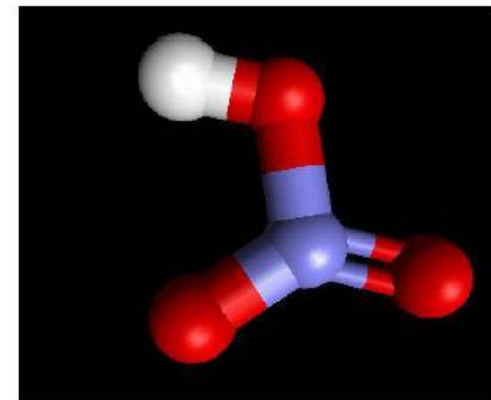


азотная



бесцветная
жидкость

$$\text{pK}_{\text{a}} = -1.64$$



Увеличение силы кислот

Азотная кислота

1. Безводная HNO_3 медленно разлагается при н.у.



Образует азеотроп (68%) с водой (т.кип.=120.8°C)
устойчивый при н.у.

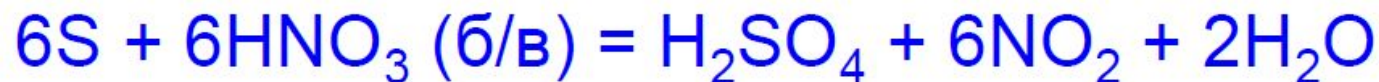
2. HNO_3 реагирует почти со всеми металлами

(кроме Au , Ta , Hf , Re , Pt , Os , Ir , Rh , Ru)



3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

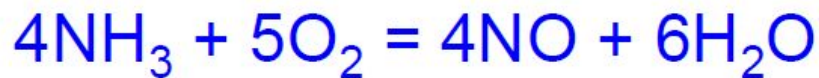
(S , Se , Te , I , ...)



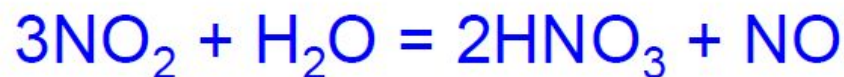
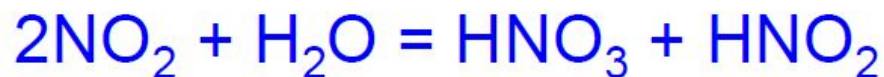
4. Концентрированная HNO_3 пассивирует

Азотная кислота

5. Получение HNO_3



p, t°, кат.



6. Нитраты

растворимы в воде, разлагаются при нагревании



окислители в кислой среде и в расплаве



Общие закономерности

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Висмут – типичный металл.
2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа от 3 для азота до 9 для висмута.
3. Все элементы, кроме азота полиморфны. Для азота характерны кратные связи, для других элементов – катенация ($P > As > Sb > Bi$).
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, ослабевают их основные свойства. Резко уменьшается устойчивость отрицательных с.о.
5. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов и сила кислородных кислот, увеличивается ионность галогенидов.
6. В ряду $P - As - Sb - Bi$ уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.
7. Окислительная способность в высшей с.о. изменяется по ряду $Bi \gg N > Sb = As \gg P$.

Элементы VI группы

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

O – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

Свойства простых веществ

O

S

Se

Te

При н.у.

бесцв.
газ

желтое
ТВ. В-ВО

серое
ТВ. В-ВО

серое
ТВ. В-ВО

Т.пл., °С

-219

120

220

450

Т.кип., °С

-183

446

685

990

Аллотропия

O₂, O₃

ромбическая
моноклин.

кристалл.
аморфн.

—

Строение

молекулы

молекулы,
полимеры

полимер,
молекулы

полимер

$\Delta H^\circ_{\text{дисс}}(298)$,
кДж/моль

498

266

192

~120

Нахождение в природе и получение

Кислород

~21% атмосферы. Минералы ~50% земной коры

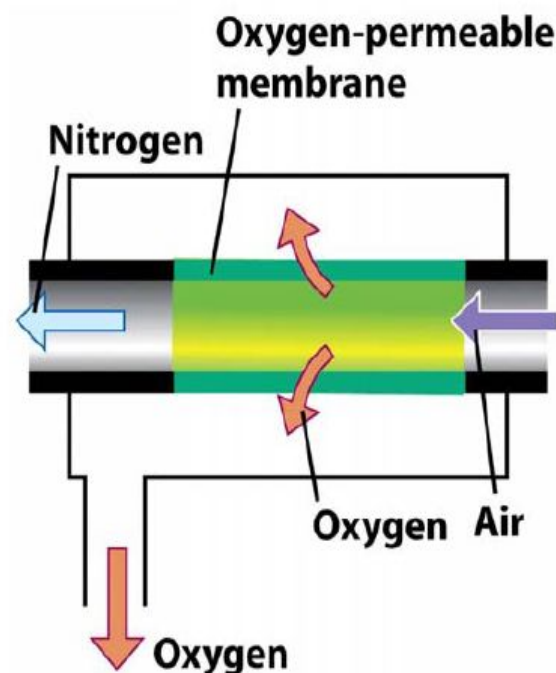
1. Лабораторное получение



2. Промышленное получение азота и кислорода:

фракционирование воздуха
или разделение воздуха на
мембранах

Атмосфера: 75.3% N₂, 22.9% O₂,
1.4% Ar, 0.3% CO₂, 0.1% прочих
благородных газов



Нахождение в природе и получение

Сера

0.05 мас.% в земной коре

Самородная. Сульфиды FeS_2 (пирит), ZnS (сфалерит, вуртцит), HgS (киноварь). Сульфаты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)

Получают нагреванием самородной S с H_2O при 160°C и 20 атм



кат.: C/Al



Применение

- O**
 - поддержание горения
 - поддержание дыхания
 - производство стали
- S**
 - производство серной кислоты
 - вулканизация натуральной резины
 - производство пороха
- Se**
 - в копировальных машинах («ксерокс»)
 - производство фотоэлементов
- Te**
 - в полупроводниках
 - в термоэлектрических элементах



Свойства кислорода

1. O_2 – бесцветный газ, конденсируется в жидкость голубого цвета и твердое вещество синего цвета

Парамагнитен в любом агрегатном состоянии

O_2 тяжелее воздуха, $d = 1.43$ г/л

Плохо растворим в полярных растворителях

(3.15 мл O_2 в 100 мл H_2O при $20^\circ C$)

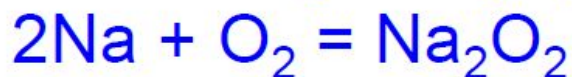
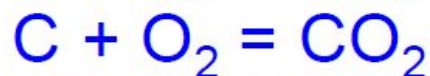
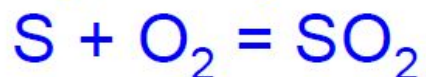
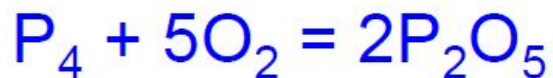
Хорошо растворим в неполярных растворителях



2. Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов и благородных газов

Свойства кислорода

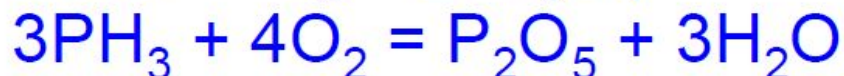
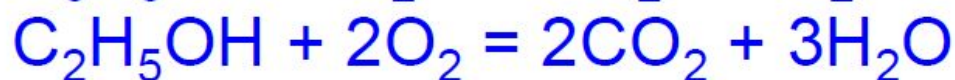
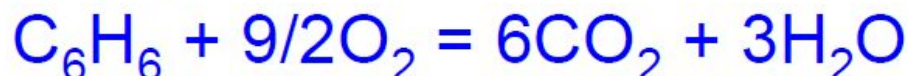
3. Окисляет металлы и неметаллы



неметаллы

металлы

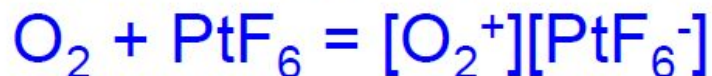
4. Окисляет органические и неорганические соединения



органические

неорганические

5. Окисляется сильными окислителями



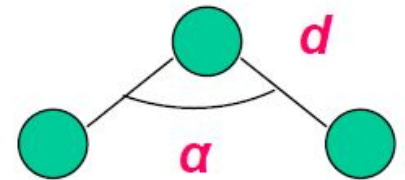
Озон

1. Озон (O_3)

газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом
диамагнитен

т.пл. = $-192.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.кип. = $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$

$d = 128\text{ пм}$, $\alpha = 116.5^{\circ}$



2. Получают при действии тихого электрического разряда на O_2



выход $\sim 10\%$

$\Delta_f H^0_{298} = +142.7\text{ кДж/моль}$

Озон

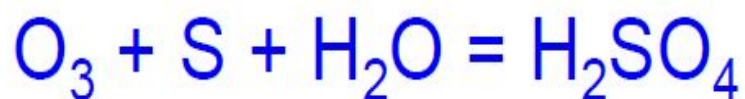
3. Сильнейший окислитель



$$E^0 = +2.07 \text{ В}$$



$$E^0 = +1.24 \text{ В}$$



в кислой среде



в щелочной среде



озониды !

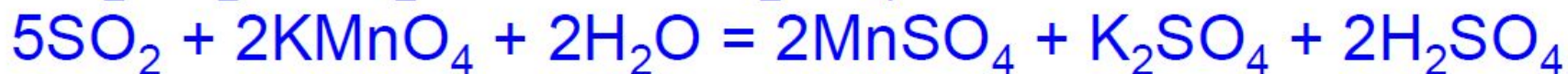
Свойства SO₂

1. Получение в промышленности:

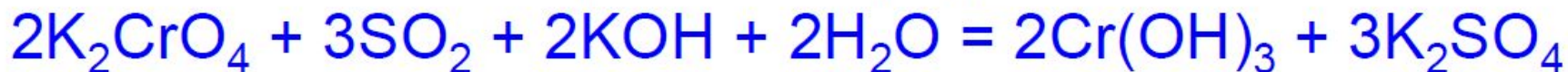


2. Растворимость: 40 л SO₂ в 1 л H₂O

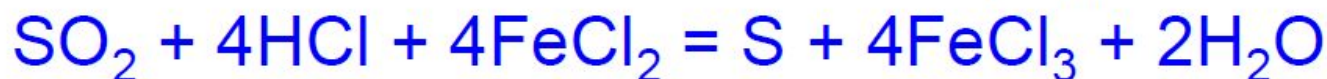
3. Восстановитель в кислой среде:



4. Восстановитель в щелочной среде:



5. Слабый окислитель в кислой среде:



Получение и свойства H_2SO_4

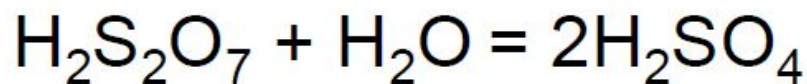
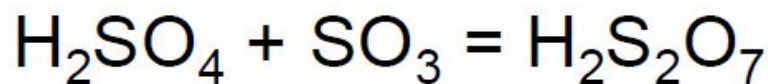
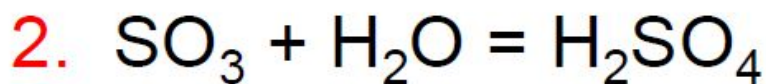
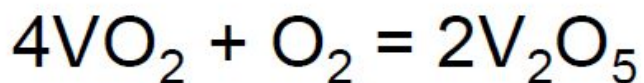
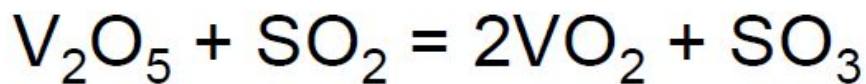
1. Контактный процесс



При низких T мала скорость реакции

При высоких T равновесие сдвигается влево

Катализатор $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{SO}_4$



растворение SO_3

получение олеума

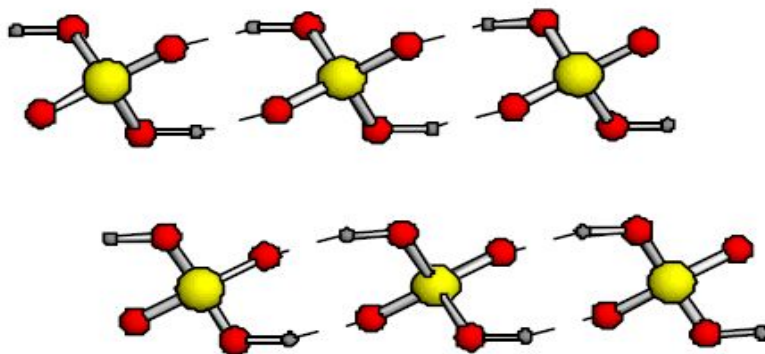
разбавление олеума

Получение и свойства H₂SO₄

3. Сильная кислота



4. Минерализатор



Получение и свойства H_2SO_4

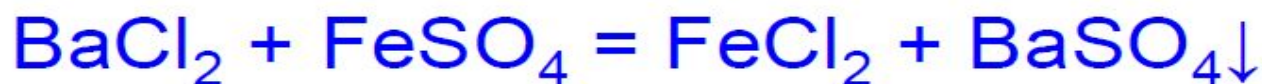
4. Окислитель при $c > 70\%$



$$E(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$$

5. Образует соли – сульфаты

Растворимы в воде, кроме $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$



K_2SO_4 т.пл. = 1342 К, т.кип. = 1962 К



Общие закономерности

1. Усиливаются «металлические» свойства элементов, уменьшается кислотность оксидов, увеличивается ионность галогенидов; полоний – радиоактивный металл.
2. Все элементы, кроме теллура, полиморфны. Кислород образует молекулы с кратными связями, для других элементов характерна катенация, максимально проявляемая серой.
3. Кислород – окислитель; для других элементов более типичны восстановительные свойства.
4. Для кислорода наиболее характерна с.о. -2, другие элементы стабильны в положительных с.о.
5. Термическая стабильность H_2E падает вниз по группе, сила соответствующих кислот увеличивается. Особые свойства H_2O определяются наличием прочных водородных связей.
6. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе и увеличивается с увеличением числа связей $E=O$.
7. Окислительная способность кислот в с.о. +4 и +6 изменяется по ряду $Se > Te \approx S$.