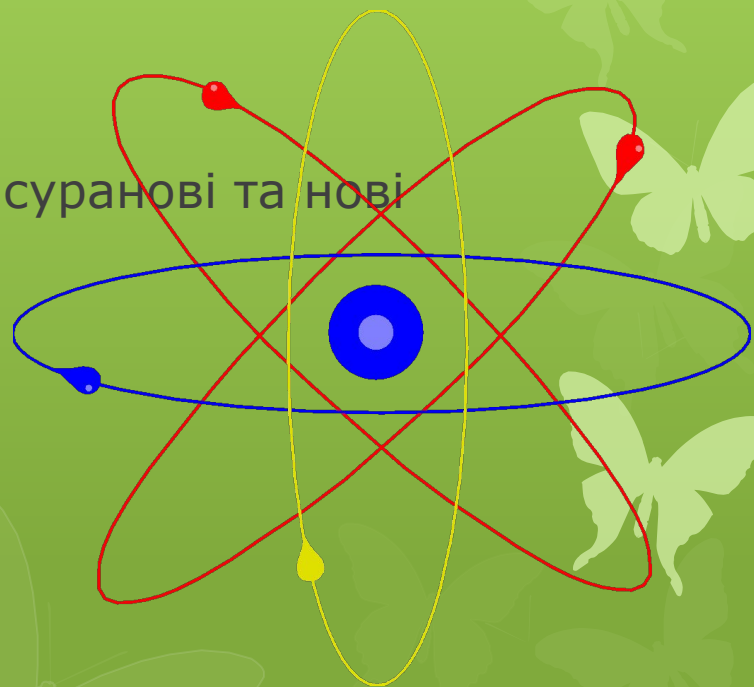


"Довгий шлях починається з першого кроку" (Лаоцзи)

- 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 гази, 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	Ne 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 54,956 Марганец	Fe 26 55,847 Железо
	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
5	Rb 37 85,47 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	Y 39 88,905 Иттрий	Zr 40 91,22 Цирконий	Nb 41 92,906 Ниобий	Mo 42 95,94 Молибден	Tc 43 98 Технеций	Ru 44 101,07 Рутений
	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 52 127,6 Теллур	I 53 126,9044 Йод	Xe 54 131,30 Ксенон
6	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
	Au 79 196,967 Золото	Hg 80 200,59 Ртуть	Tl 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
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	** Ac 89 [227] Актиний	Rf 104 [261] Резерфордий	Db 105 [262] Дубний	Sg 106 [263] Сибгоргий	Bh 107 [262] 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

$1s^1$

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)

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

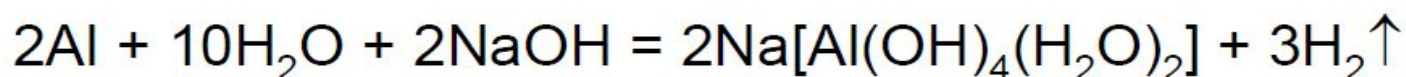
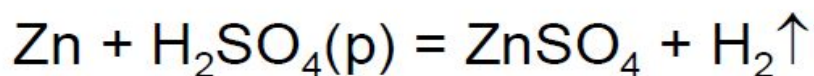
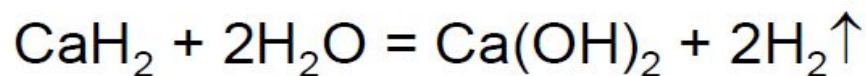
	H_2O	D_2O
т. пл., °C	0	3.83
т. кип., °C	100	101.42
d_{max} , г/см ³	1	1.1053
K_w (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

D_2O

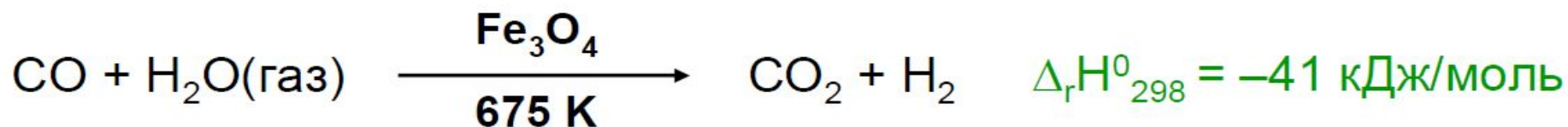
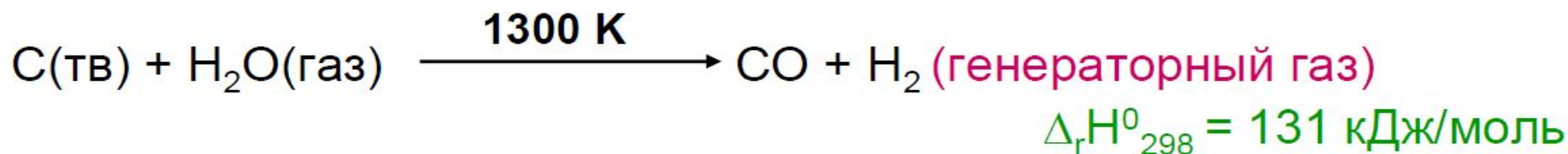
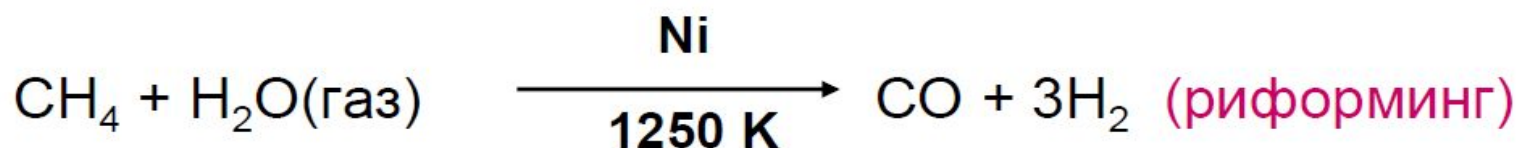
“тяжелая”
вода

Получение и свойства водорода

1. Получение в лаборатории



2. Получение в промышленности



Получение и свойства водорода

3. Электролиз воды

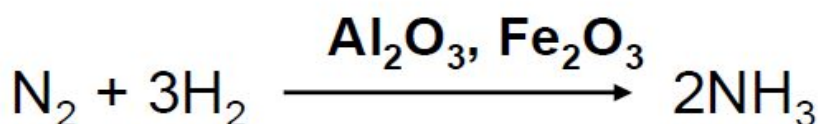
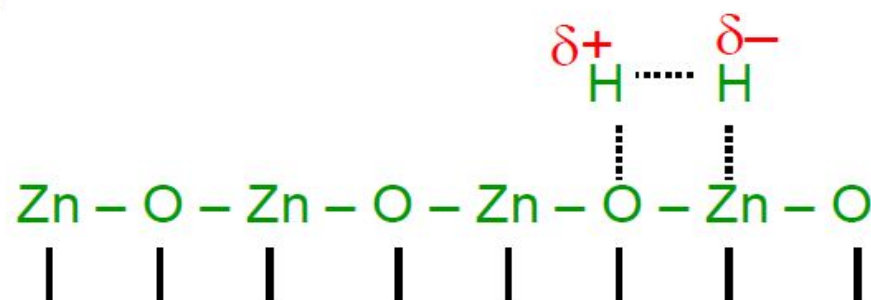
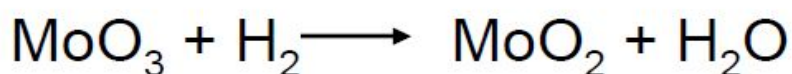
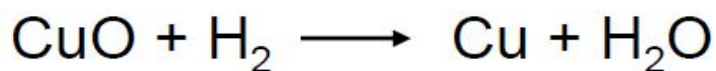
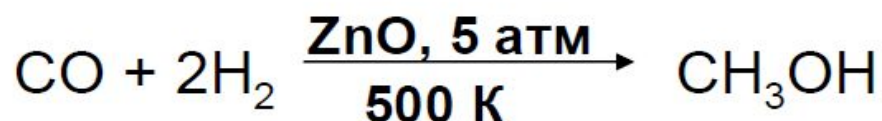


4. Низкая реакционная способность

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

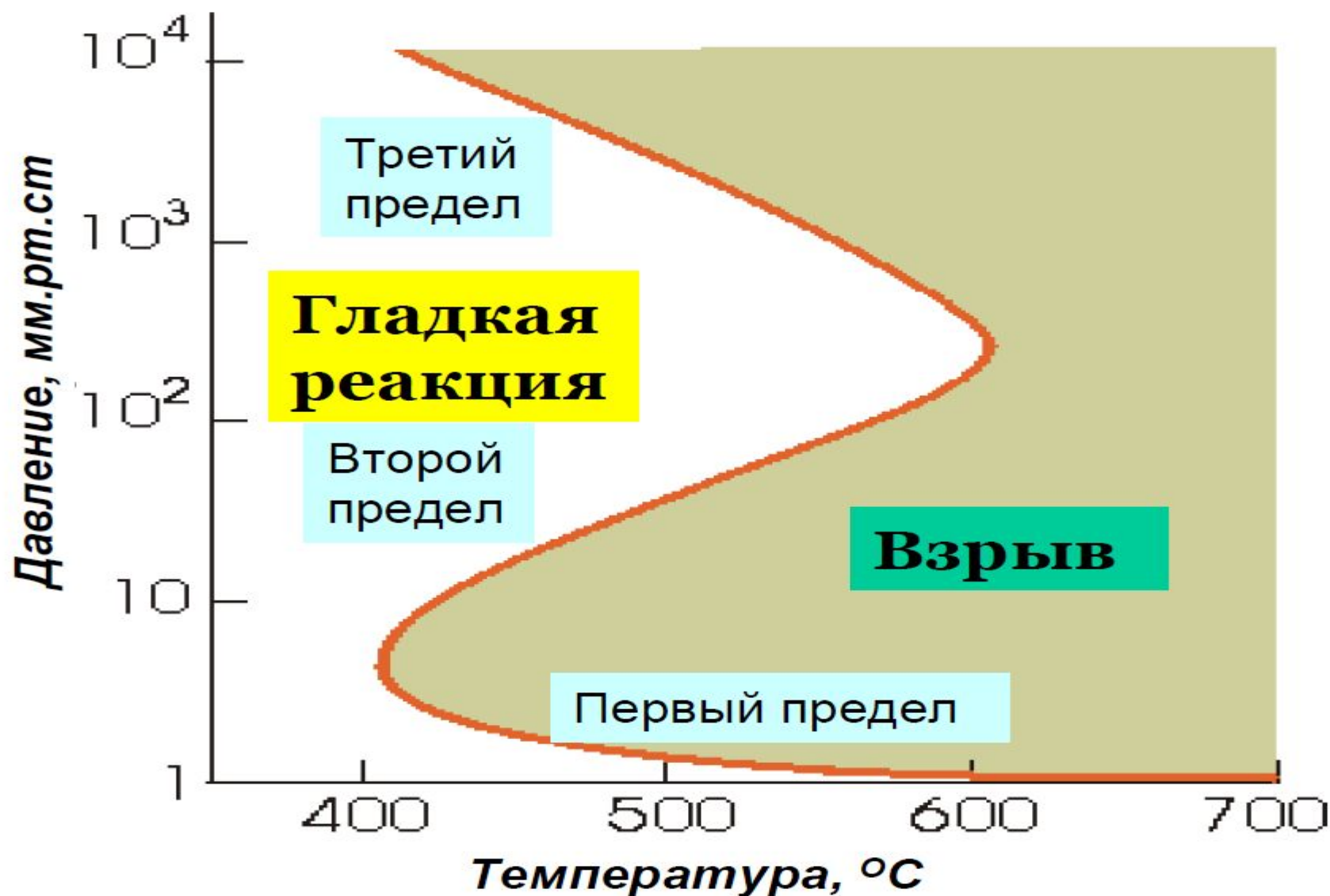


5. Активация гетеролитической диссоциации

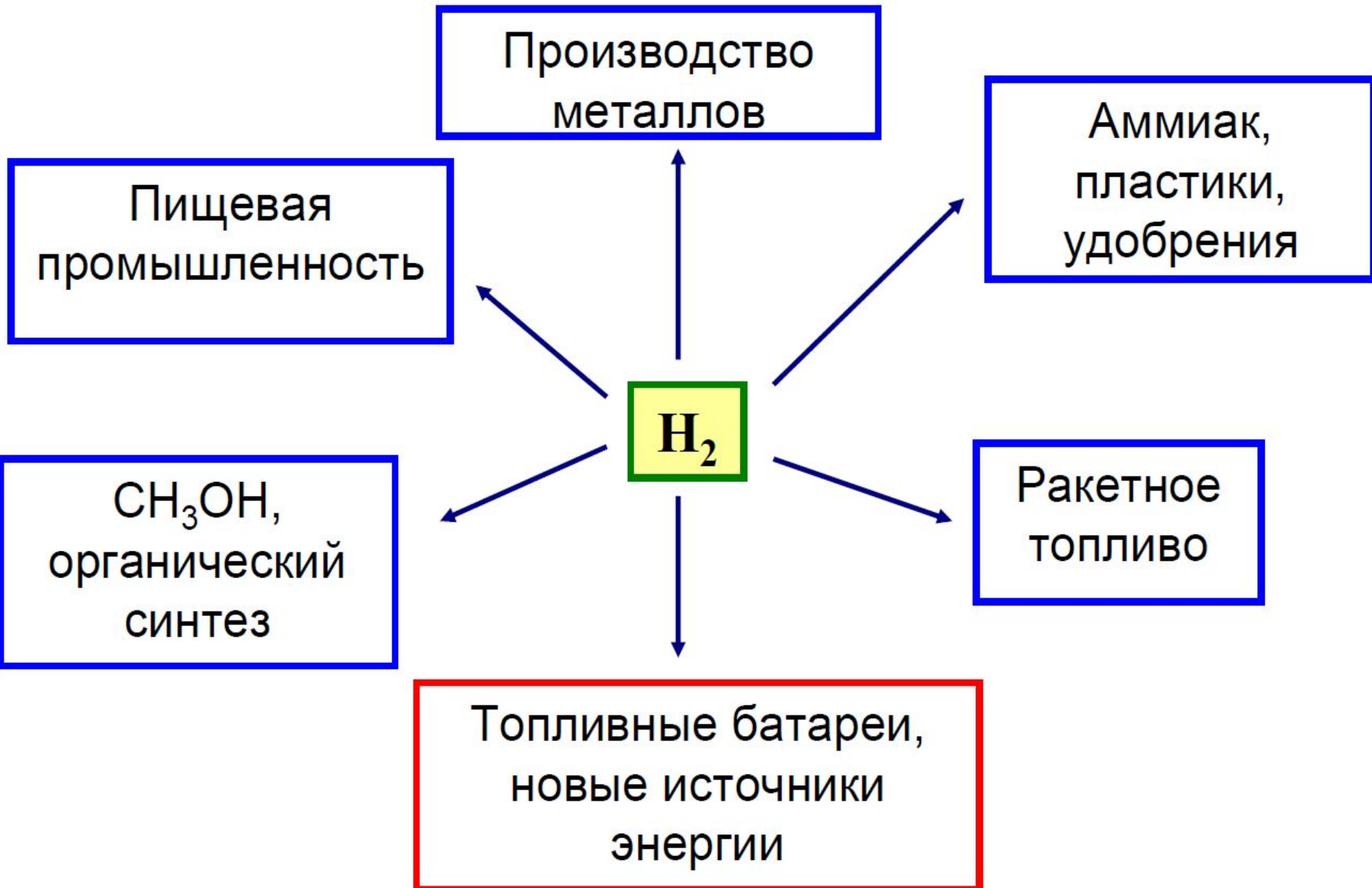


Взрывоопасность водорода

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

Е, кДж/моль

H ... FH	29
H ... OH ₂	25
H ... NH ₃	17
H ... SH ₂	7

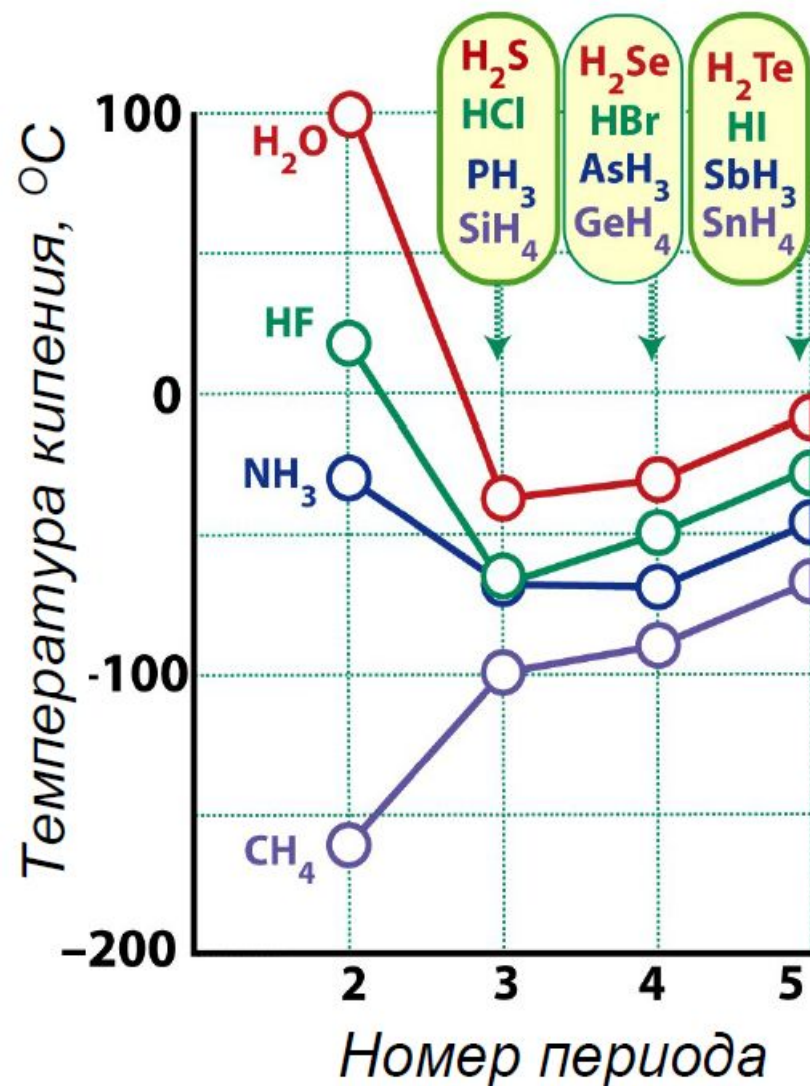


Figure 9-4

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														13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
	Li	Be														B	C	N	O	F	He
2	Na	Mg														Al	Si	P	S	Cl	Ne
3	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn				Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				In	Sn	Sb	Te	I	Kr
5	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				Tl	Pb	Bi	Po	At	Xe
6																					Rn



солеобразные

полимерные

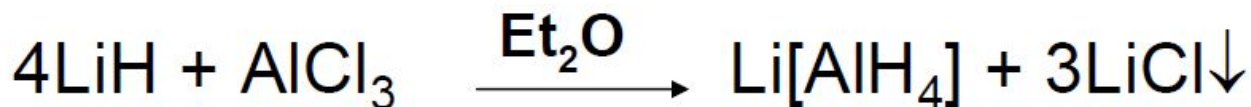
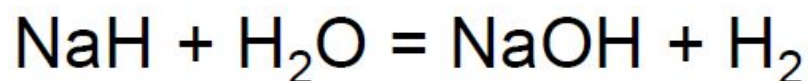
неизвестны

металлические

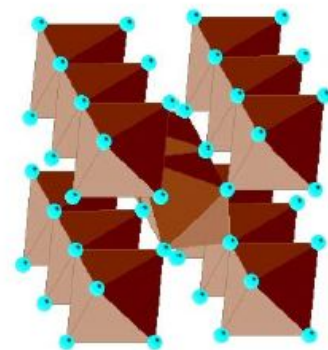
молекулярные

Гидриды

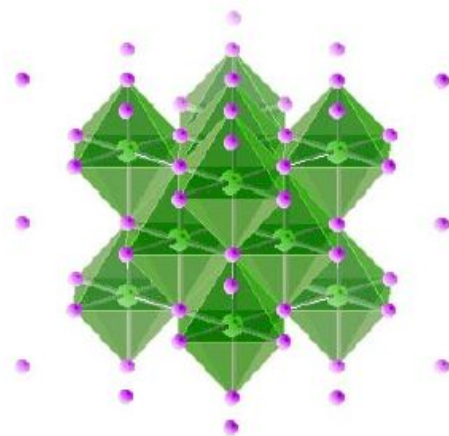
1. Солеобразные гидриды



Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:



MgH₂



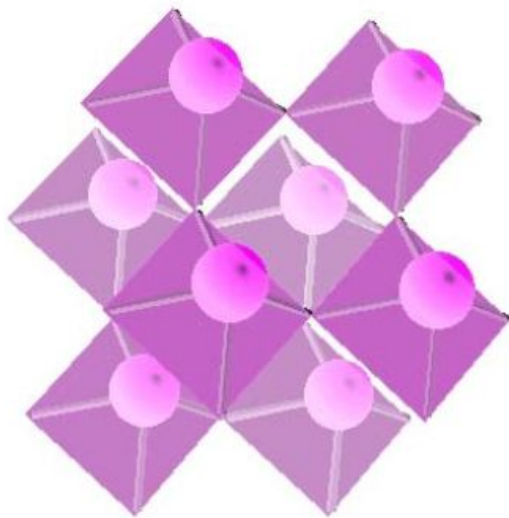
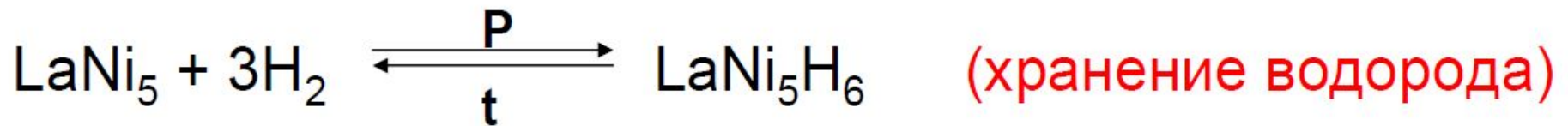
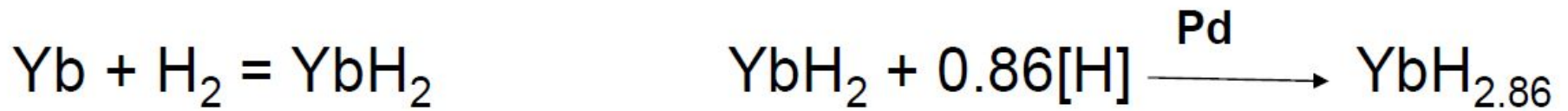
NaH

Ионные соединения!

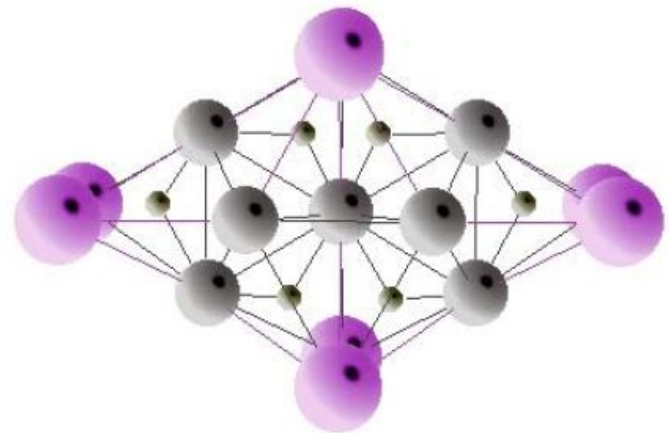
Гидриды

2. Металлические гидриды

Металлическая проводимость, нестехиометрия



ZrH_x

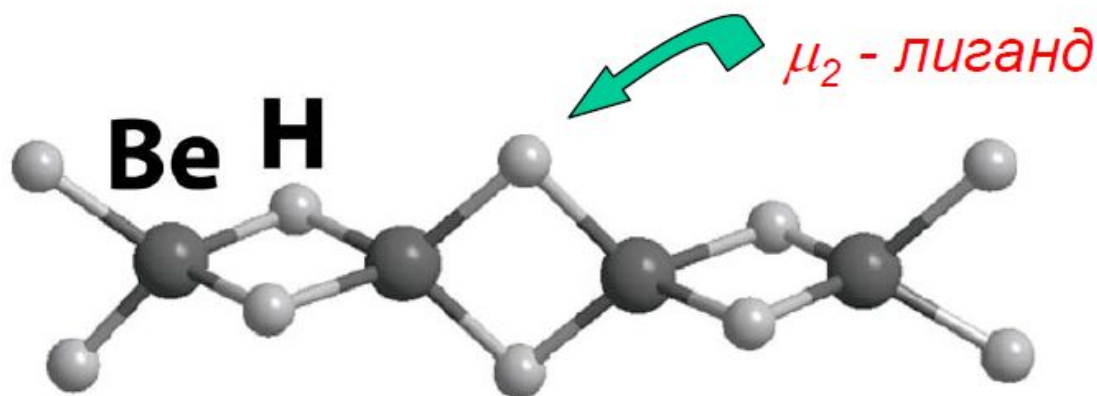
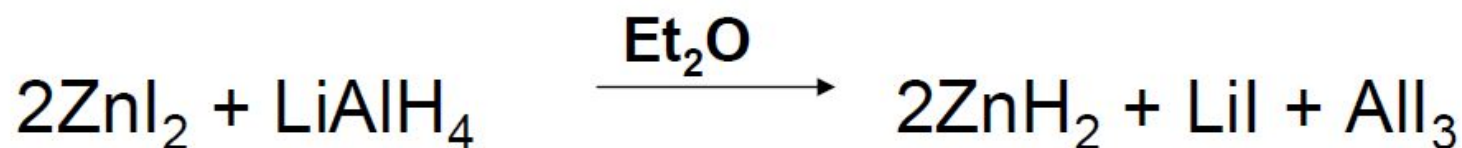


LaNi_5H_6

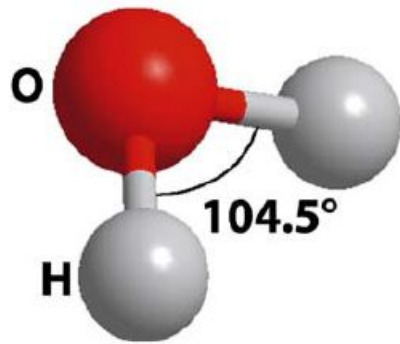
Гидриды

3. Полимерные гидриды

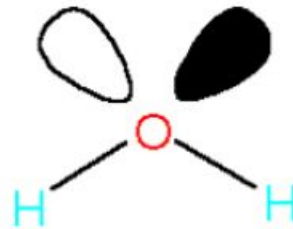
Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот



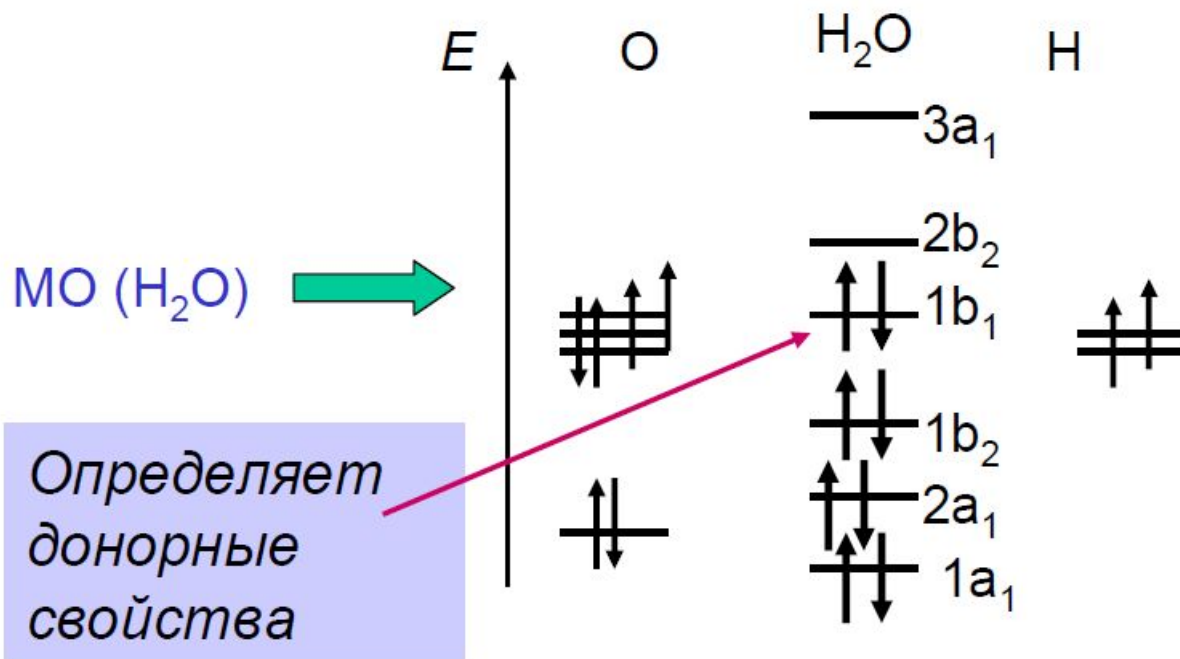
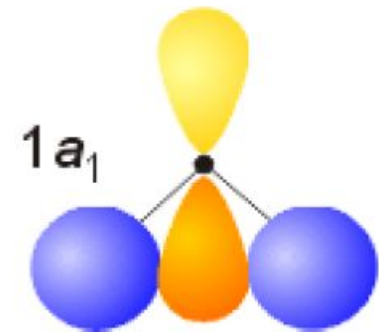
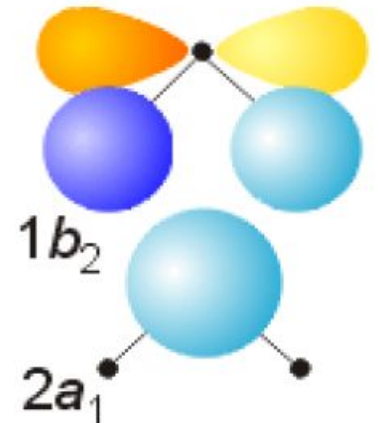
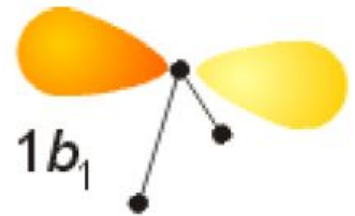
Вода



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



sp^3 – гибридизация
 AB_2E_2 по Гиллеспи



Структура воды

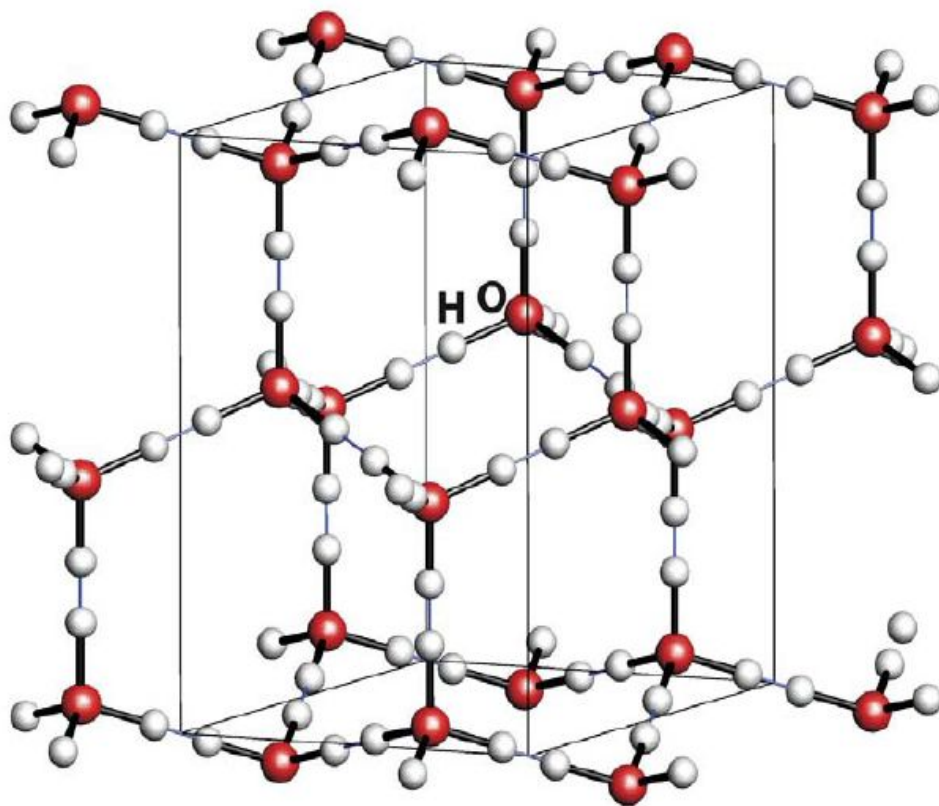


Figure 9-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, and F.A. Armstrong

Лед-1

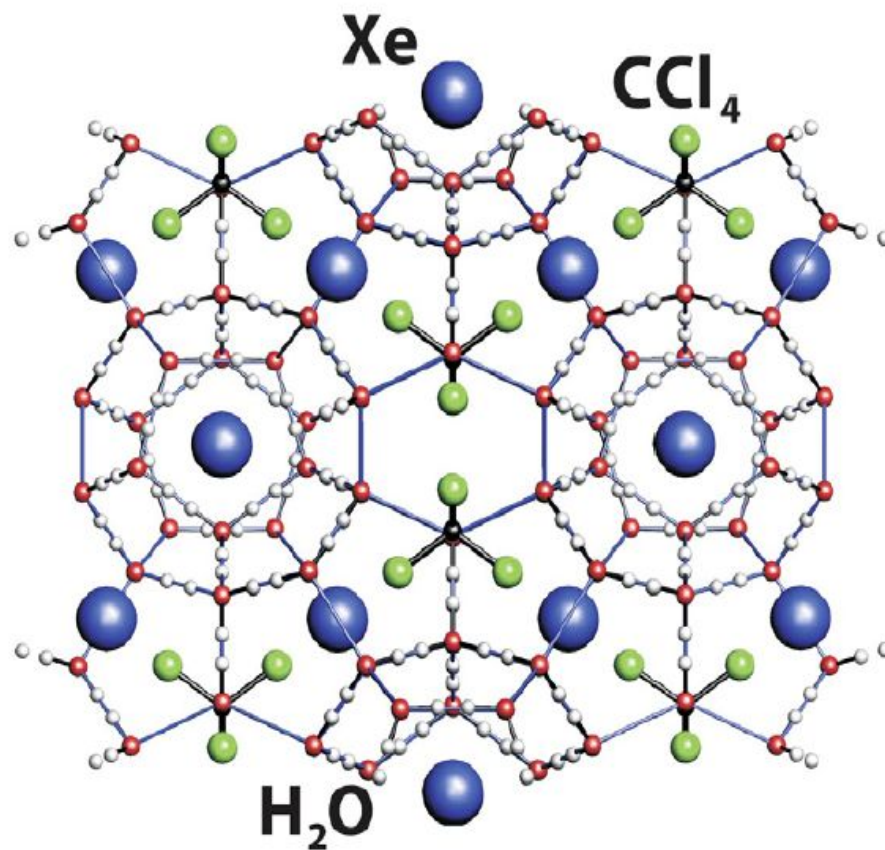


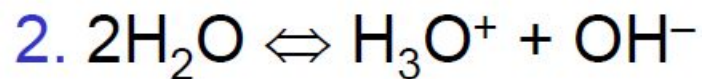
Figure 9-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, and F.A. Armstrong

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

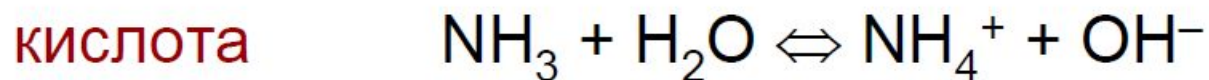
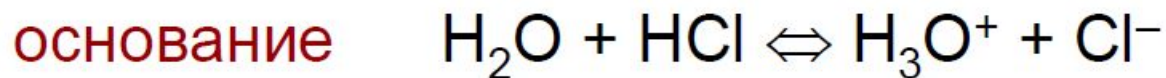
Свойства воды

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

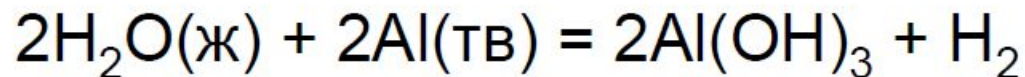
$d_{\text{ж}} = 1$ г/см³ $d_{\text{ТВ}} = 0.92$ г/см³



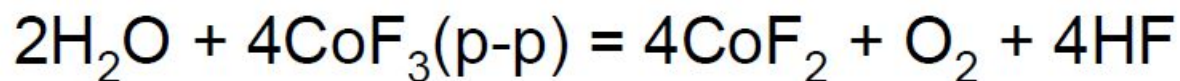
$k_W = 1 \cdot 10^{-14}$



3. Окислитель



4. Восстановитель



Пероксид водорода

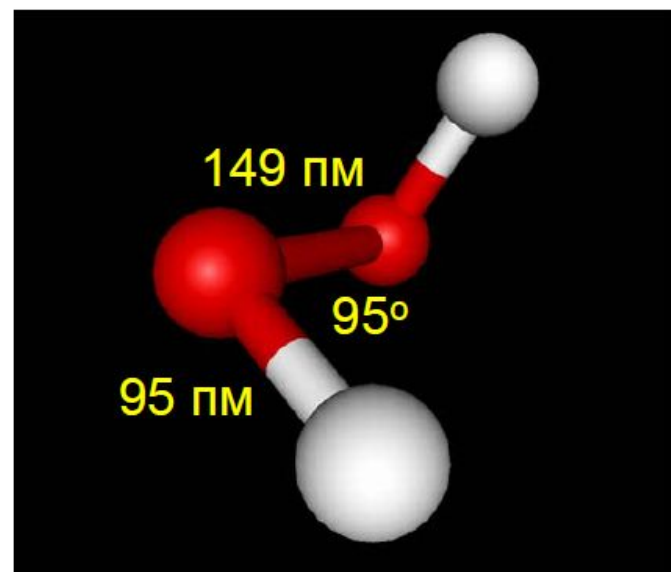
H_2O_2 бледно-голубая жидкость

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

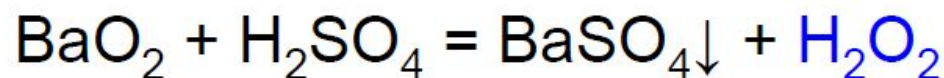
$$T_{\text{кип}} = 152\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (с разложением)}$$

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

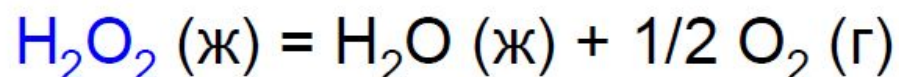
$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



Получение:

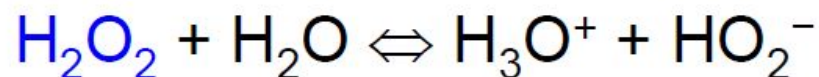


Разложение:



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

Кислота:

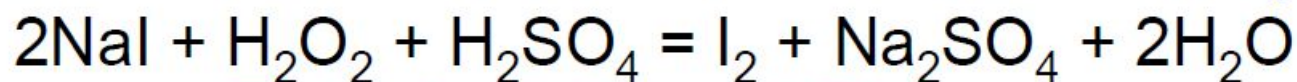


$$\text{pK}_a = 11.65$$



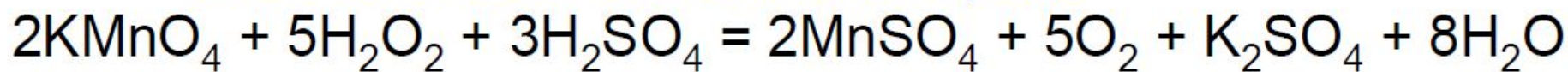
Red/OX свойства H_2O_2

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



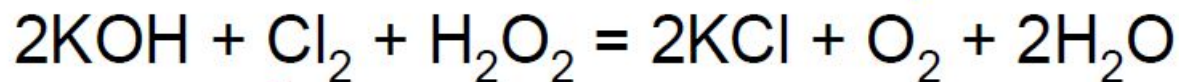
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

3. Окислитель в щелочной среде



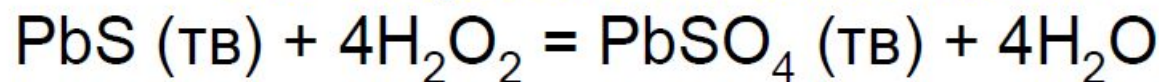
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

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

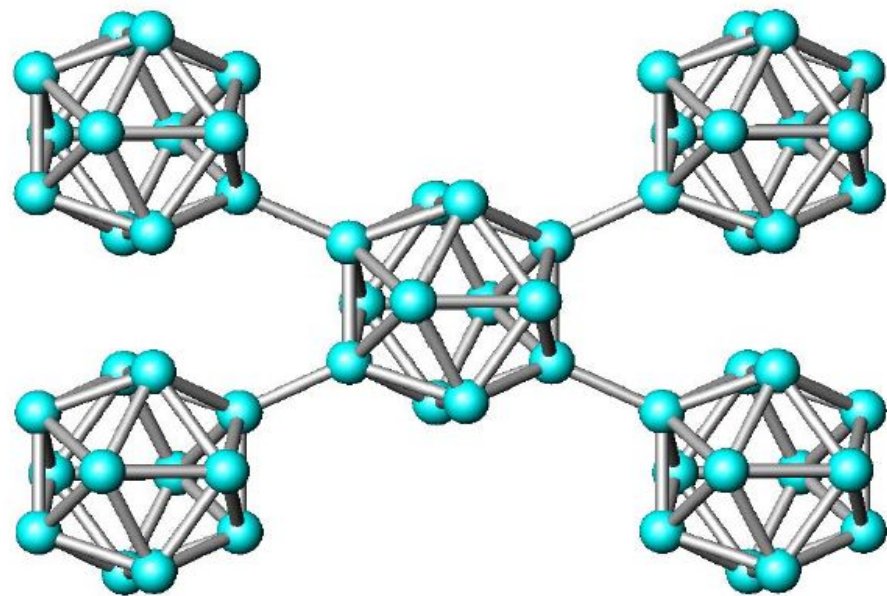
	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	2s ² 2p ¹	3s ² 3p ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I ₁ (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I ₂ (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I ₃ (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A _e (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	—
χ ^P	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ ^{AR}	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
C.O.	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, $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87\text{ В}$

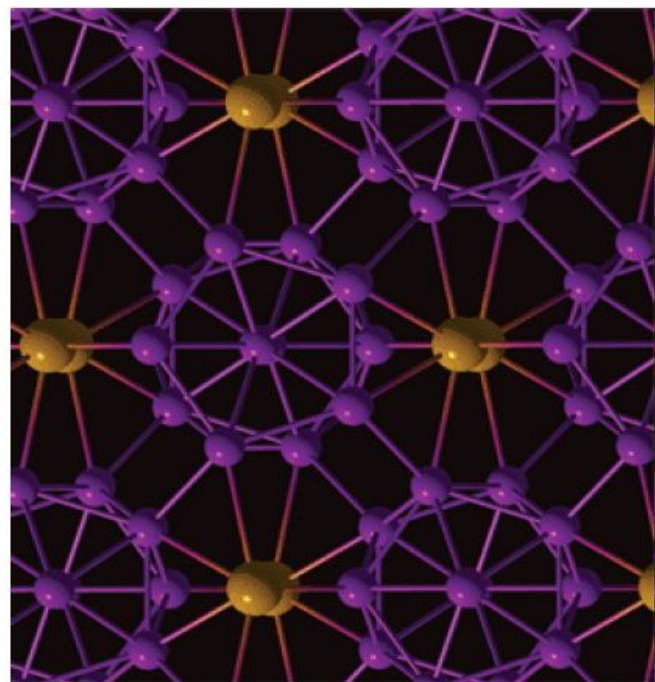
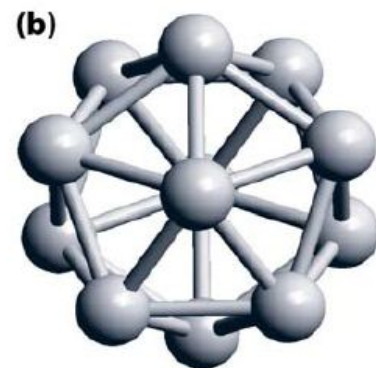
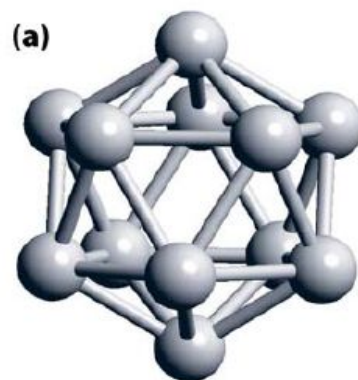
Строение бора

В основе кристаллического строения бора лежит икосаэдр B_{12}



$d(B-B) = 173 \text{ пм}$
в икосаэдре B_{12}

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



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

Химические свойства бора

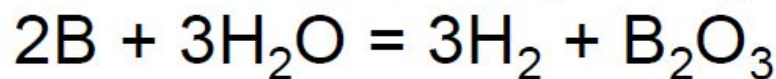
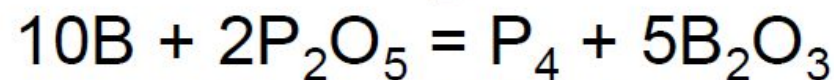
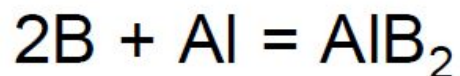
1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при н.у.

2. При нагревании реагирует с неметаллами



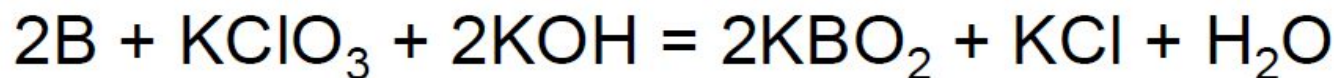
3. При $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ реагирует со многими

металлами и оксидами



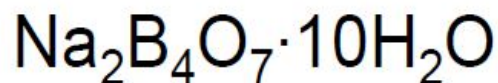
4. Окисляется кислотами-окислителями

и в щелочных расплавах

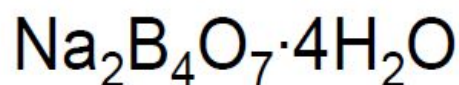


Получение бора

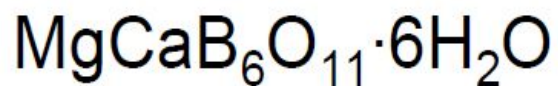
Бор встречается в виде оксидных минералов



бура

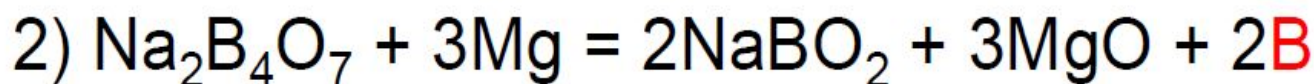
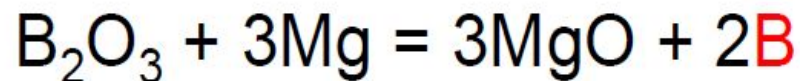
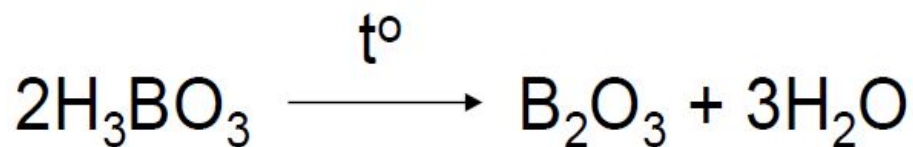
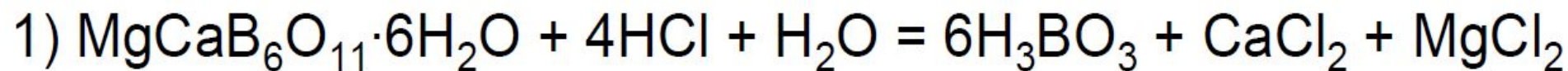


кернит

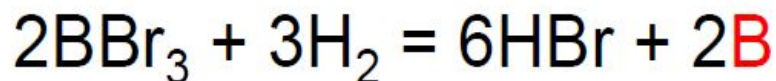


гидроборацит

Получение аморфного бора

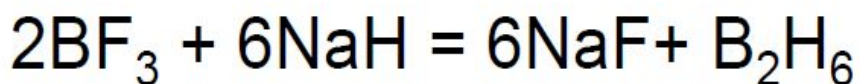


Получение кристаллического бора

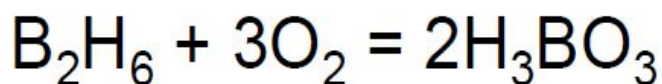
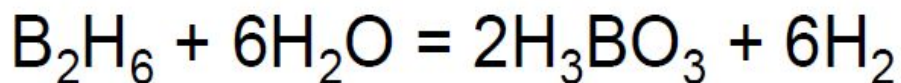


Диборан

1. BH_3 крайне неустойчив. Простейший боргидрид – B_2H_6



2. Гидролиз, окисление B_2H_6



3. Строение B_2H_6

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

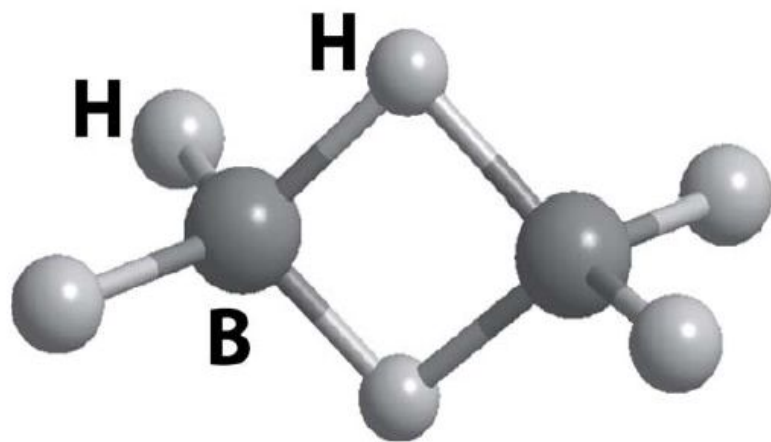
$\text{B}-\text{H}-\text{B}$

4 СВЯЗИ

2 СВЯЗИ

$2s-2e$

$3s-2e$

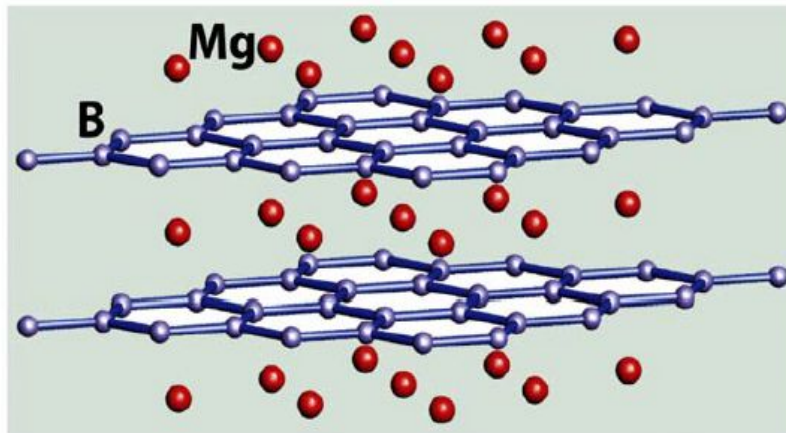


B : sp^3 – гибридные орбитали

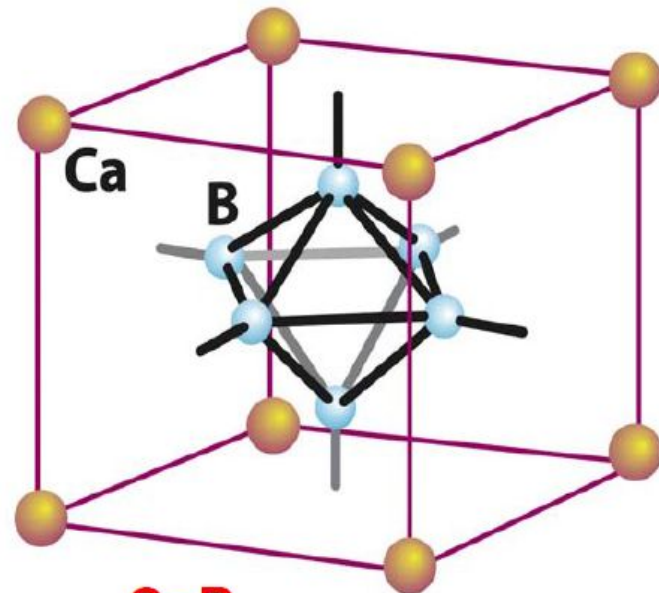
Всего $12e^-$: электрон-
дефицитное соединение

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

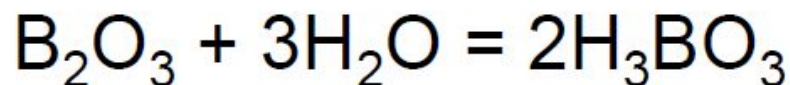
Кислородные соединения бора

1. Оксид бора B_2O_3

т.пл. 577 °С, т.кип. 1860 °С

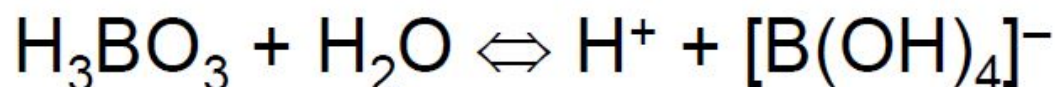
$$\Delta_f G^0_{298} = -1193.7 \text{ кДж/моль}$$

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

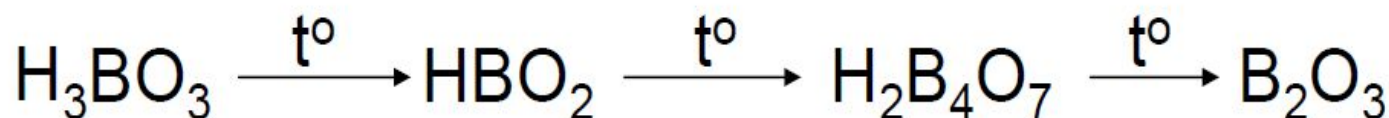


$$pK_a = 9.2$$

Кислородные соединения бора

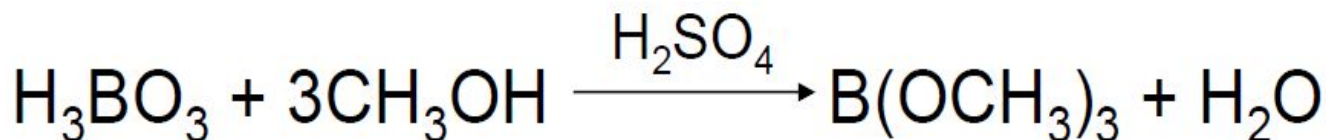
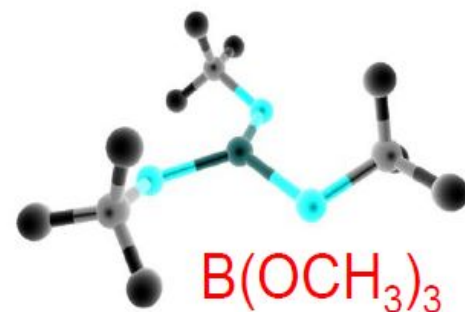
3. Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

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

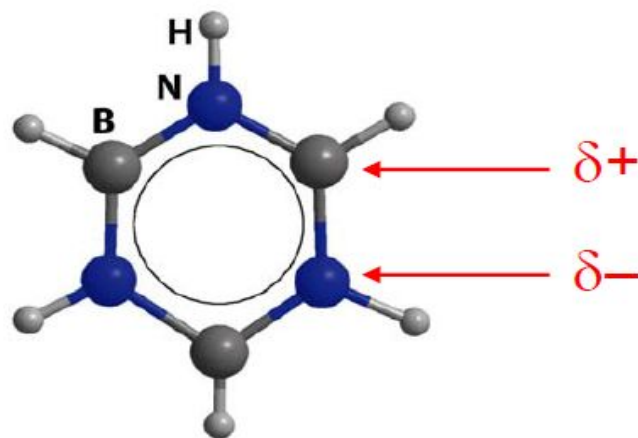
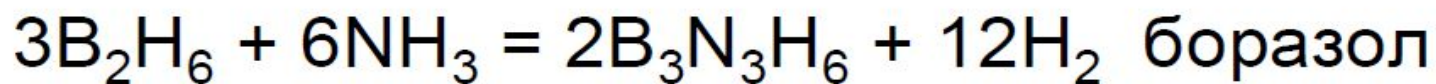


4. Эфиры борной кислоты

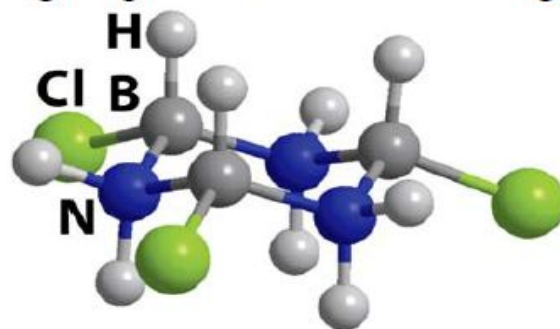
окрашивают пламя в зеленый цвет



Соединения бора с азотом



Ароматичность !

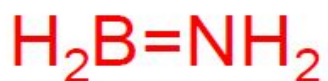


Аналог
трихлорциклогексана



боразан

sp^3



боразен

sp^2



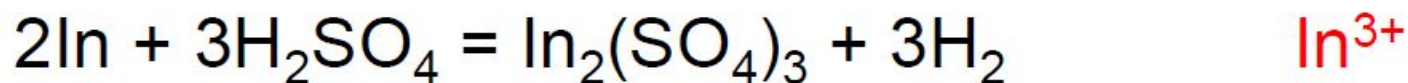
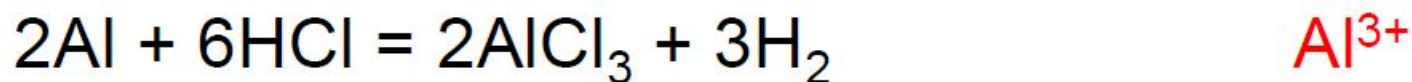
боразин

sp

Увеличение энергии связи B—N

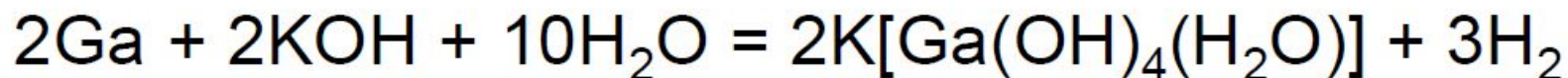
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

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



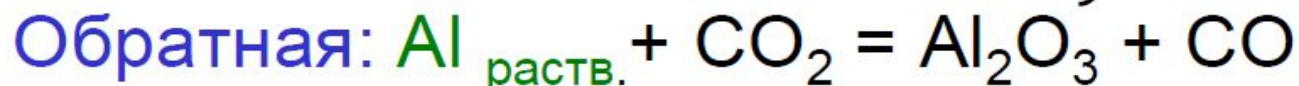
Получение Al

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6
с графитовым электродом

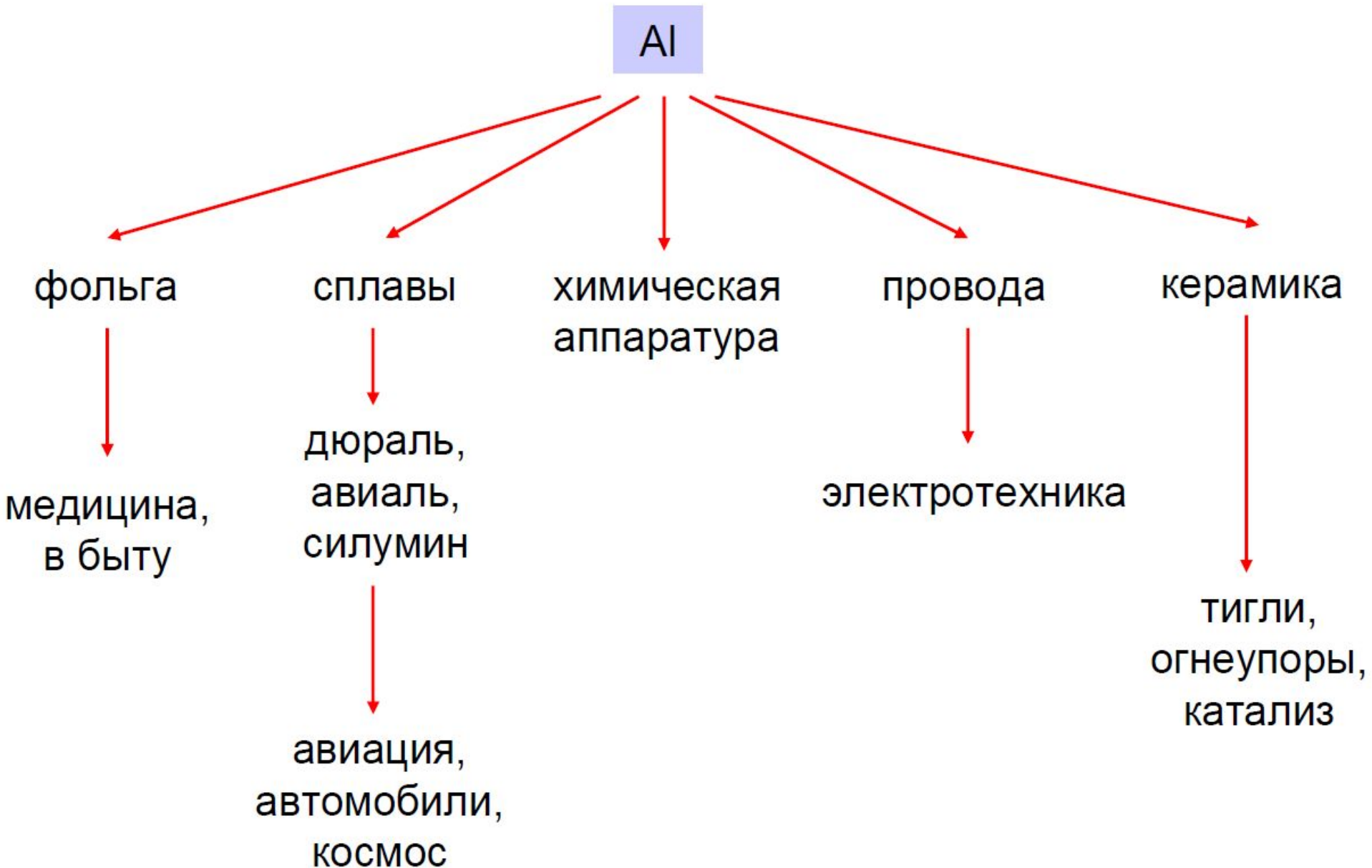
Основной катодный процесс: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$

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

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

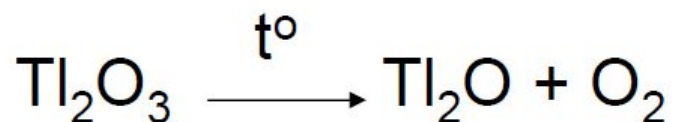
Tl практически не применяется ввиду высокой

ТОКСИЧНОСТИ

Оксиды Al, Ga, In, Tl

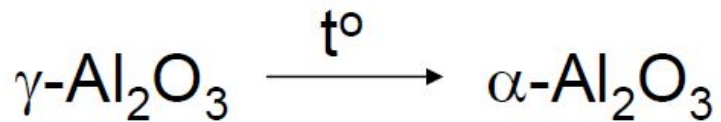
	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Цвет	белый	белый	желтый	коричневый
Т.пл., °C	2045	1795	1900	716 (p)
К.ч.	6	6	6	6
$\Delta_f G_{298}^0$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

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

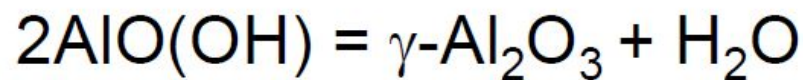


Оксиды Al, Ga, In, Tl

4. Оксиды и гидроксиды алюминия

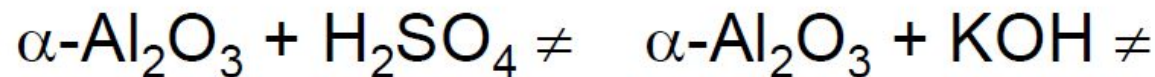


$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд, $d=4.0 \text{ г/см}^3$



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

$d=3.5 \text{ г/см}^3$



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

$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ бёмит

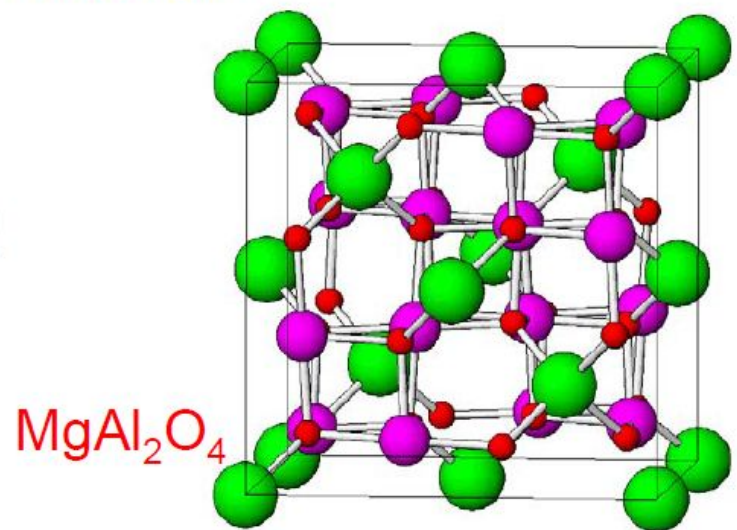
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ гидрогиллит

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

5. Al_2O_3 образует сложные оксиды:

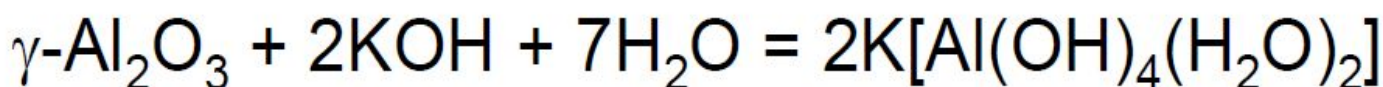
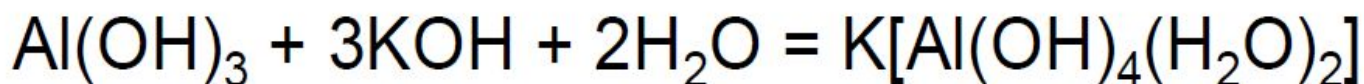
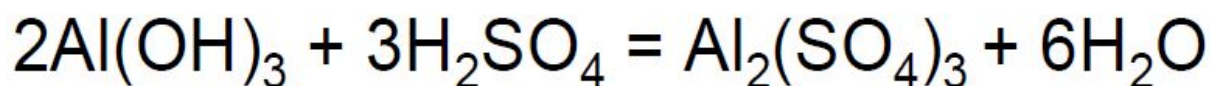
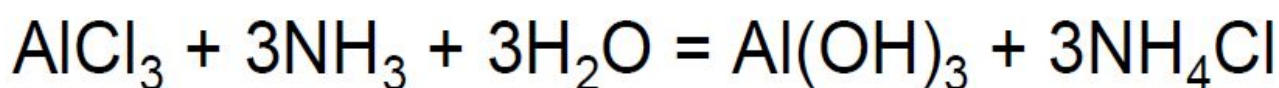
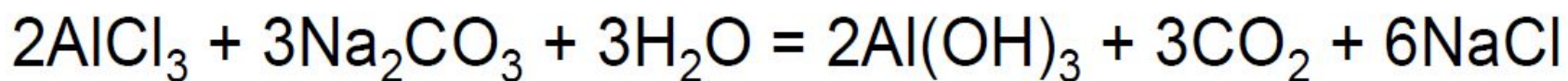
BeAl_2O_4 – хризоберилл,

MgAl_2O_4 – шпинель

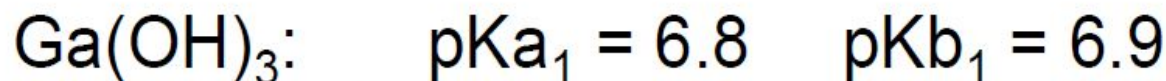


Оксиды Al, Ga, In, Tl

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



7. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



“идеальная” амфотерность

Элементы IV группы

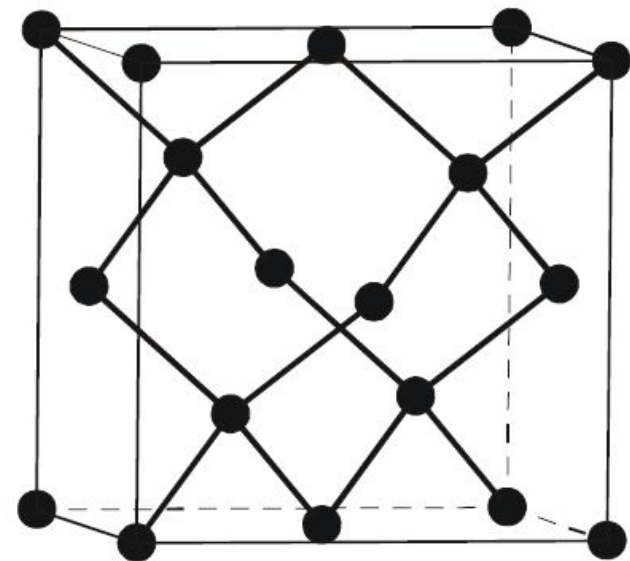
H							(H)	He	
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr			In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra								

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

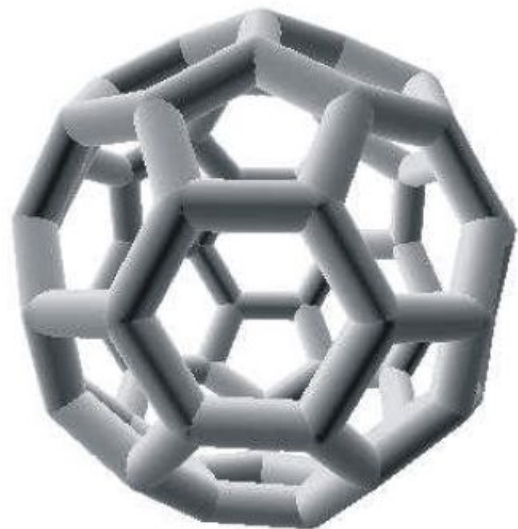
Аллотропия углерода



Алмаз

sp^3

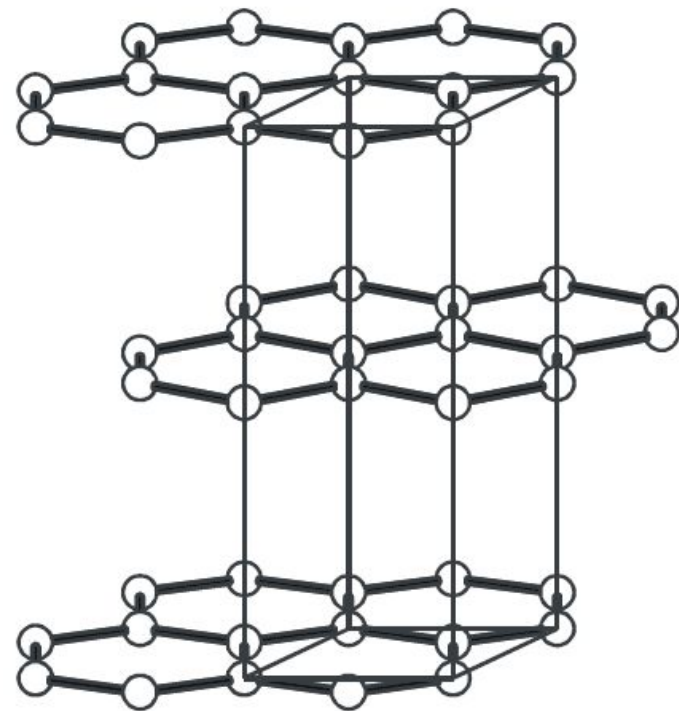
$d = 154 \text{ пм}$



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

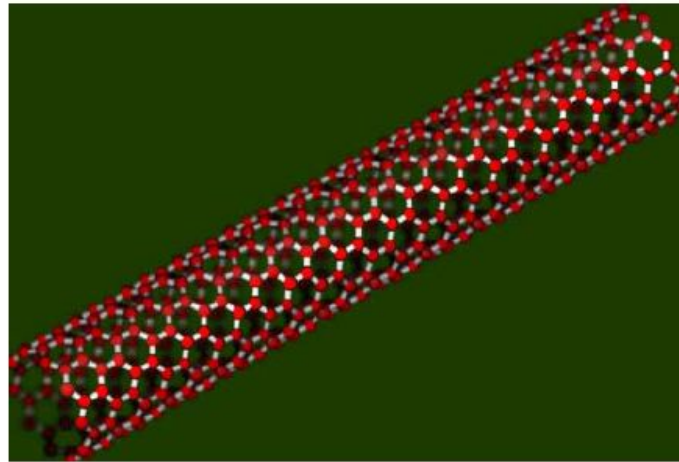
умеренно твердый

растворим в орг.
растворителях

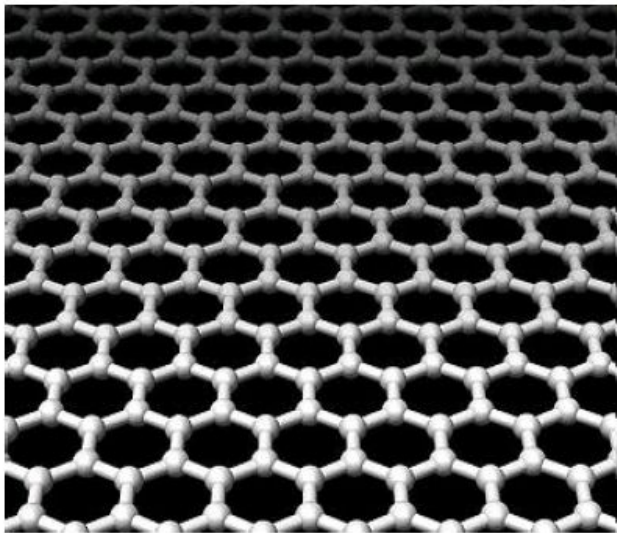
с F_2 образует
фторофуллерены

образует фуллериды

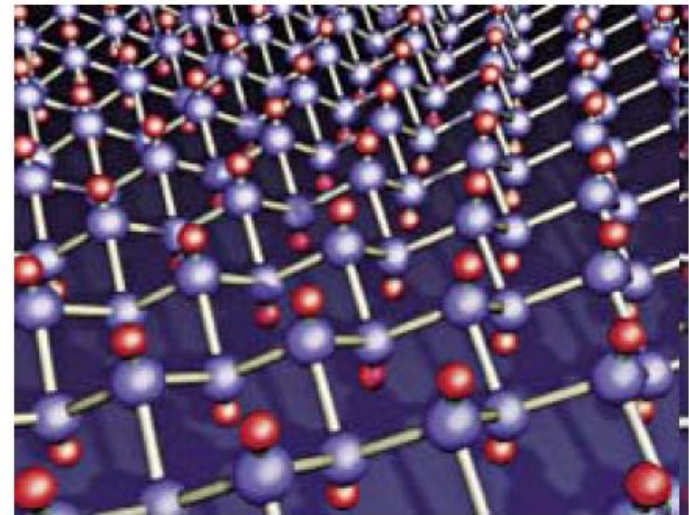
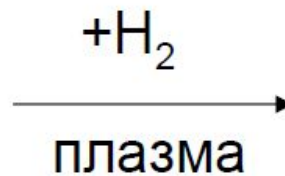
Новые формы углерода



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



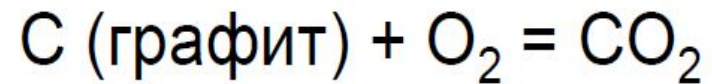
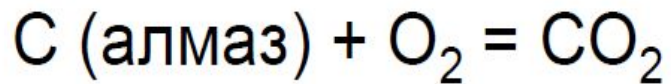
Графен –
один слой графита



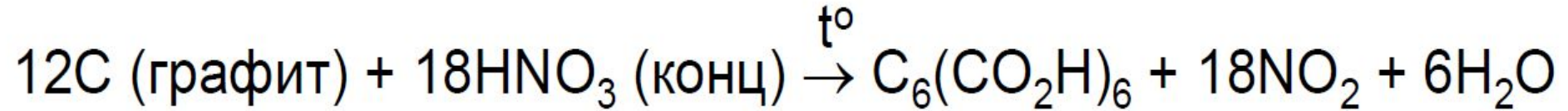
Графен –
гидрированный графен

Свойства углерода

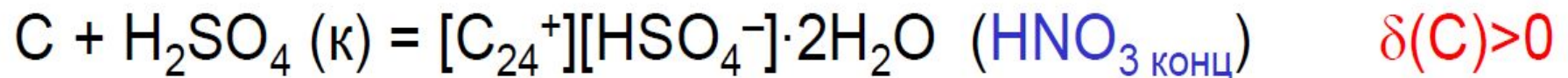
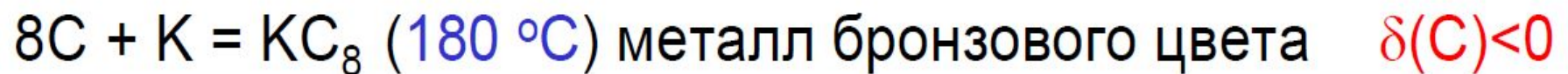
1. Горение



2. Окисление графита



3. Интеркалирование графита

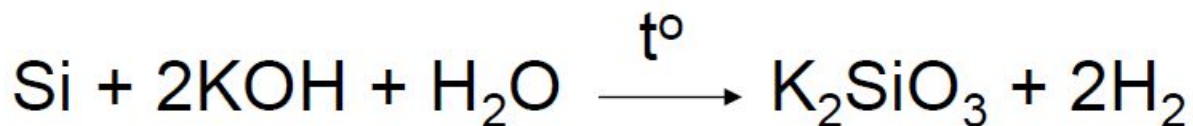


Свойства кремния

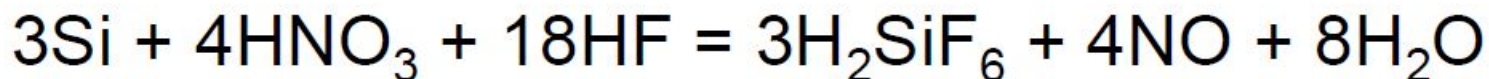
1. Si имеет бóльшую реакционную способность, чем C



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

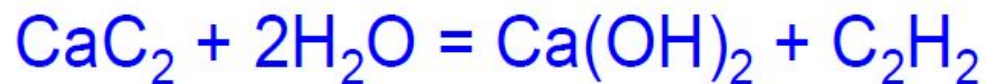
Волокна: усилители полимеров

Карбиды

[illegible]

Карбиды

1. Карбиды активных металлов реагируют с водой



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

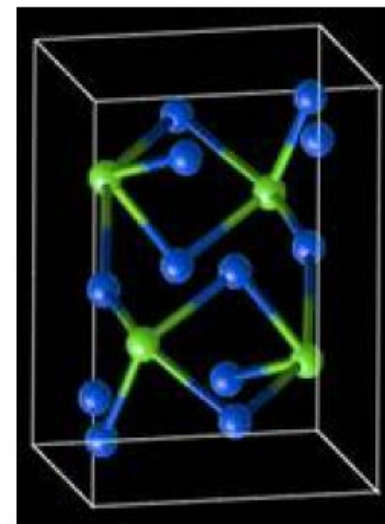
(ковалентные карбиды)



3. Ковалентные карбиды химически инертны

4. Fe_3C – цементит, составная часть чугуна

т.пл. 1700 °C



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⁻)

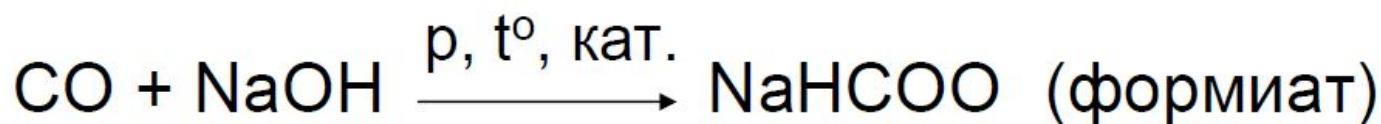
16 (N₂O, N₃⁻)

Свойства СО

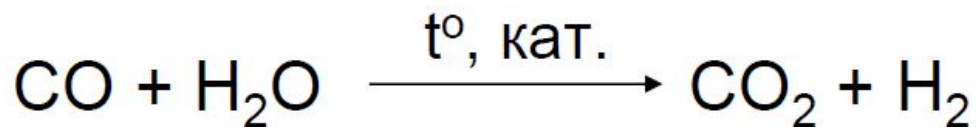
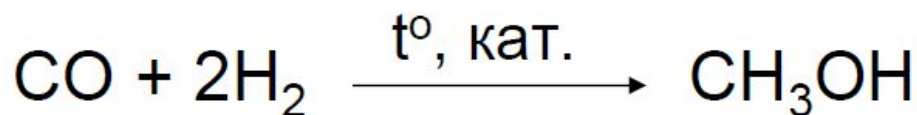
1. Получение



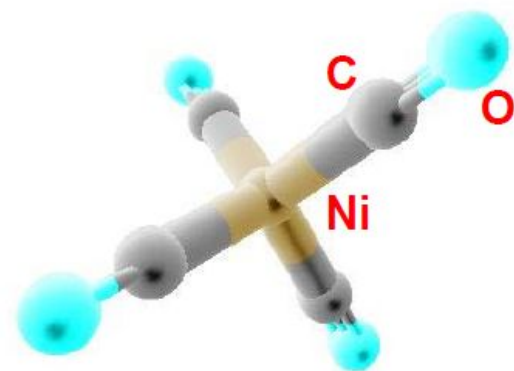
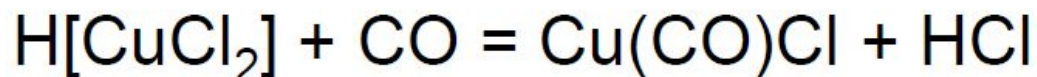
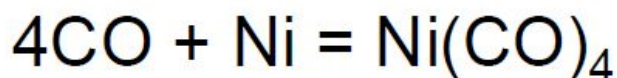
2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.



3. При высоких температурах



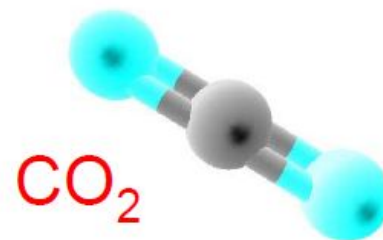
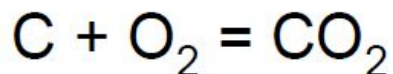
4. Образует карбонилы



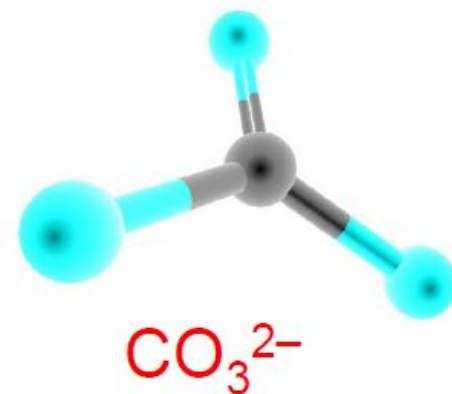
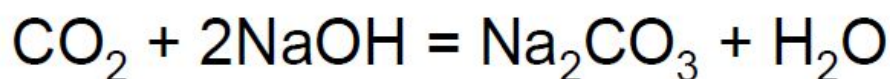
$\text{Ni}(\text{CO})_4$

Свойства CO₂

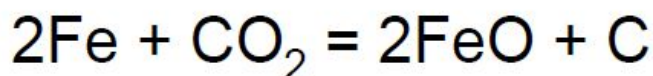
1. Получение



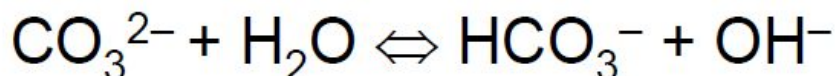
2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение



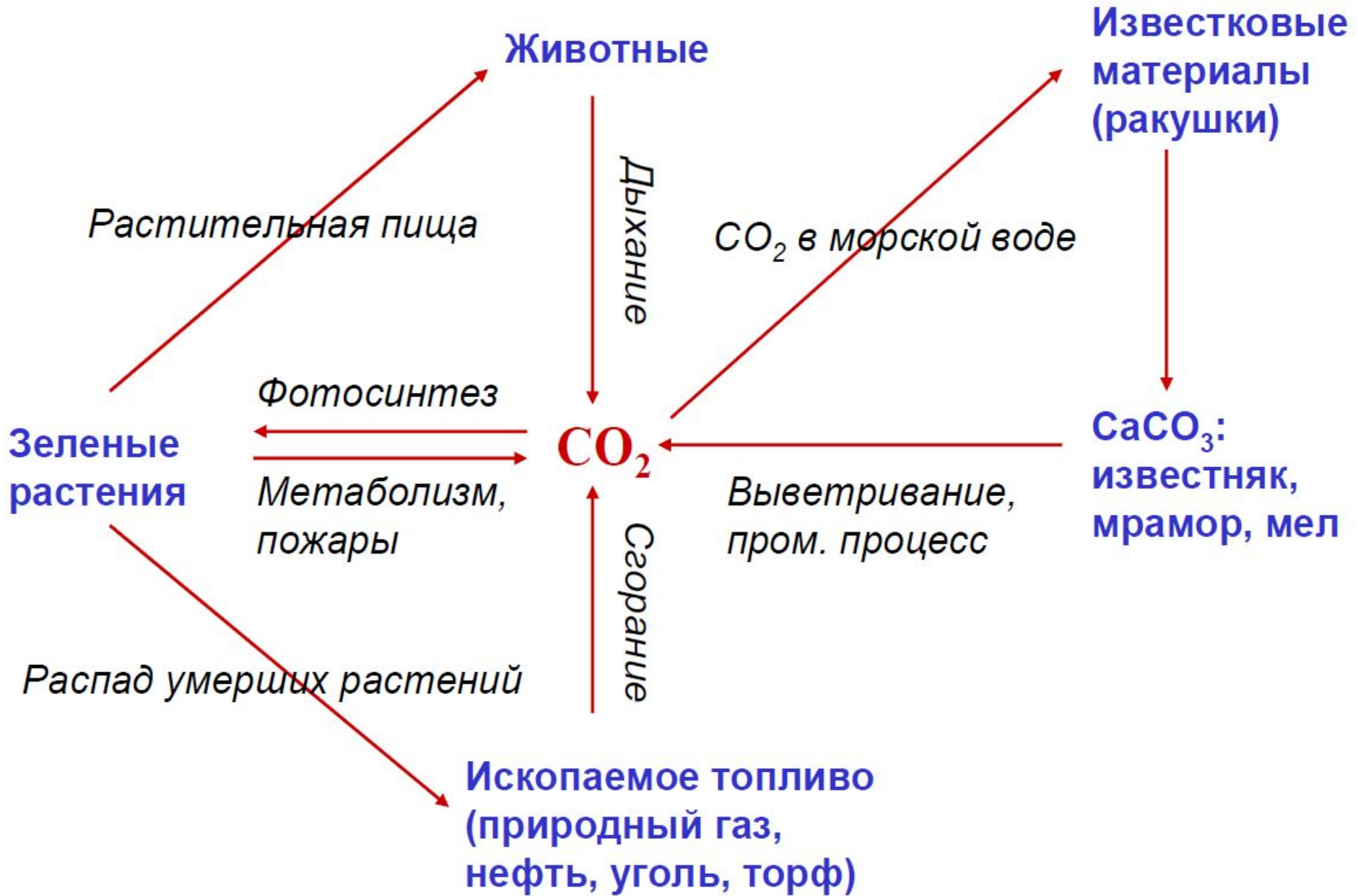
3. Окислитель при высокой температуре



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

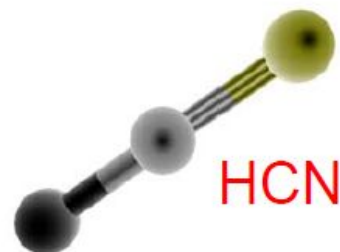
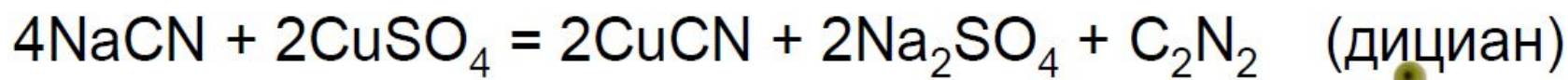
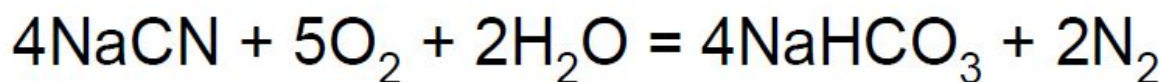
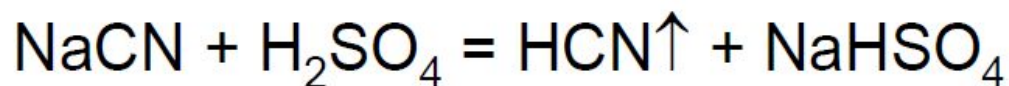
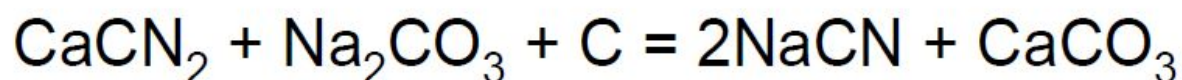
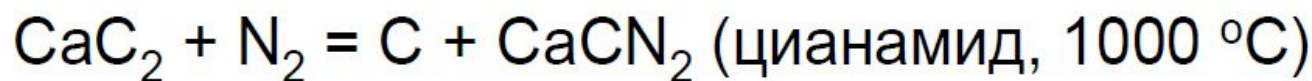


Оборот CO_2 : парниковый газ



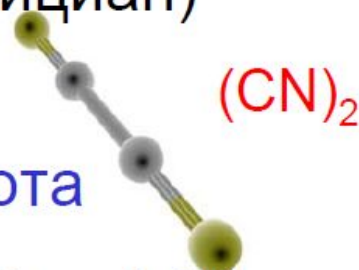
Кислоты HCN, HSCN

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



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

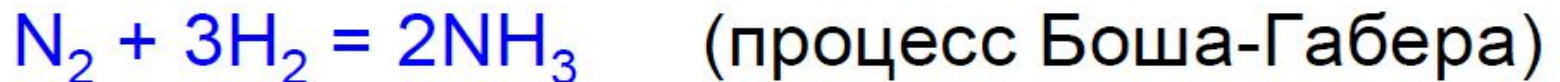
	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	только N ₂	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$\Delta G_{\text{св}}$ кДж/моль	N–N 160	P–P 214	As–As 134	Sb–Sb 126	Bi–Bi 104
	N=N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

Реакции молекулярного азота

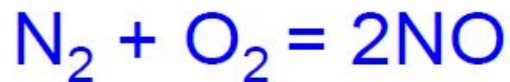
1. С металлами при нагревании



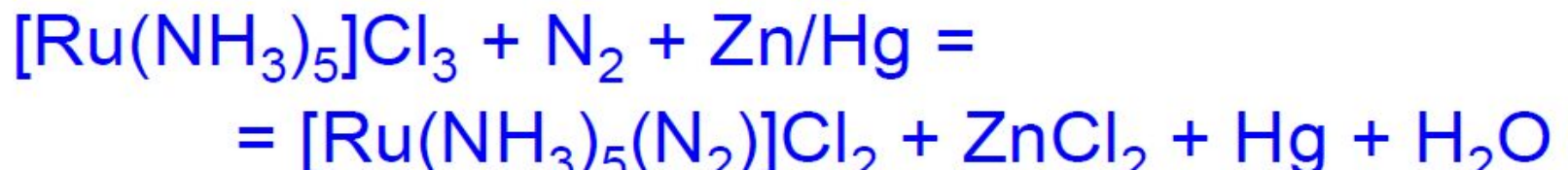
2. С H_2 на катализаторе



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)

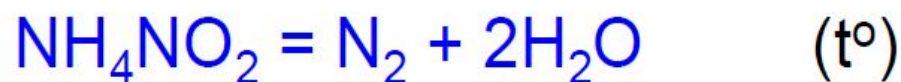
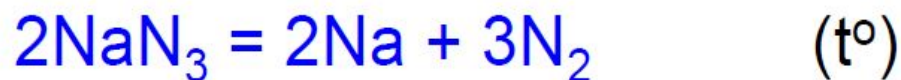
2. Промышленное получение азота:

фракционирование воздуха

или

разделение воздуха на мембранах

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы
- синтез аммиака
- охлаждение

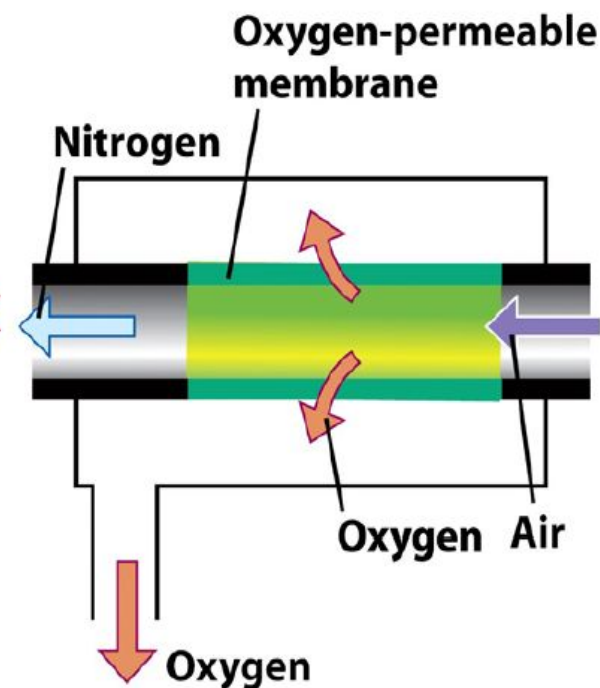


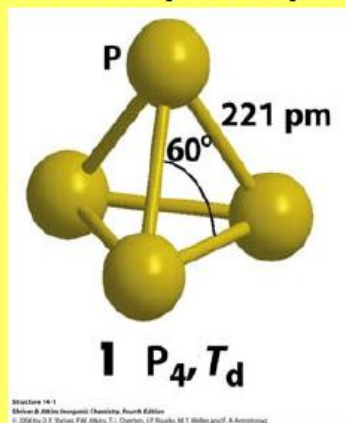
Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic
© 2006 by D.F. Shriver, P.W.



Аллотропия фосфора

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

Белый фосфор

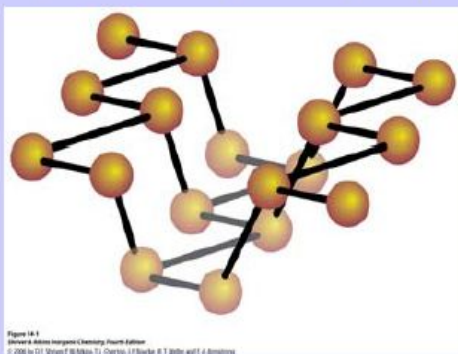


$$d(\text{P-P}) = 219\text{-}223 \text{ пм}$$

Фосфор Гитторфа (фиолетовый)

Сложная слоистая структура:
 P_7 и P_8 , «сшитые» в слои

Черный фосфор



Красный фосфор
неупорядоченный вариант
фосфора Гитторфа

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)



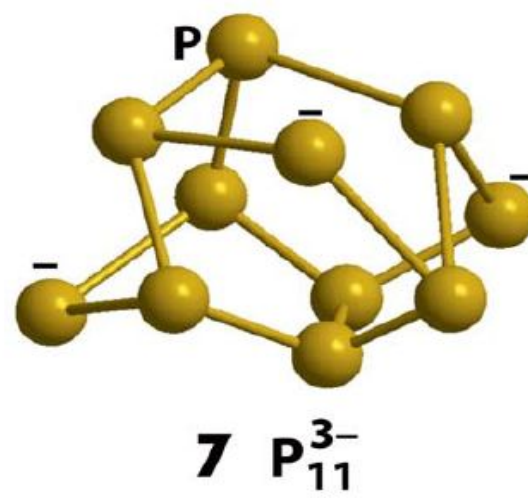
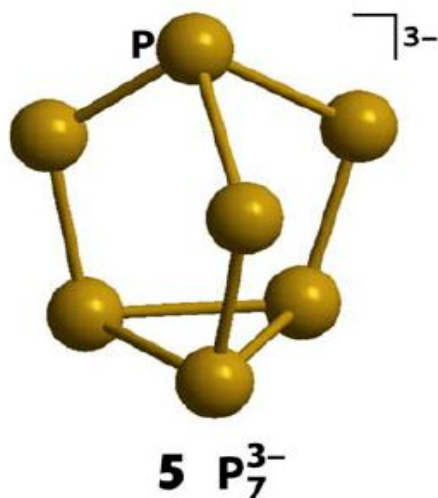
2. Черный фосфор химически инертен

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 →



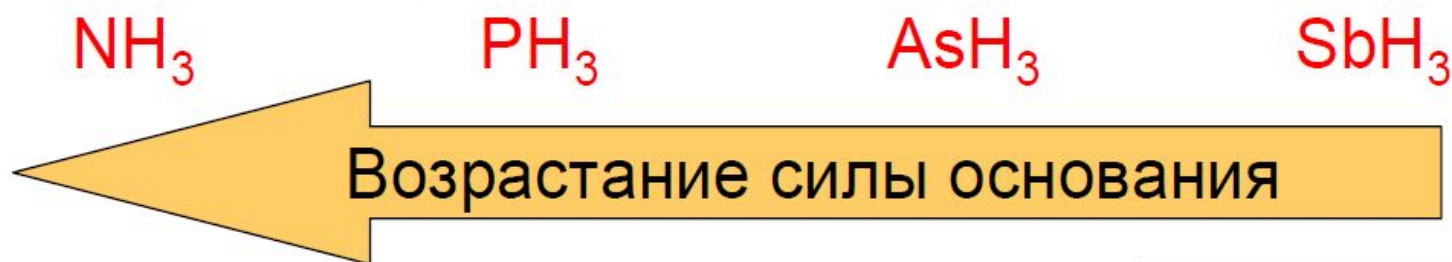
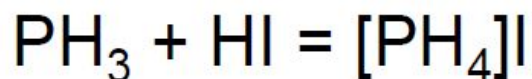
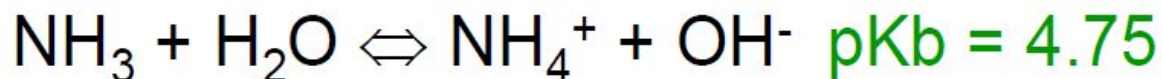
Важнейшие статьи применения:

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

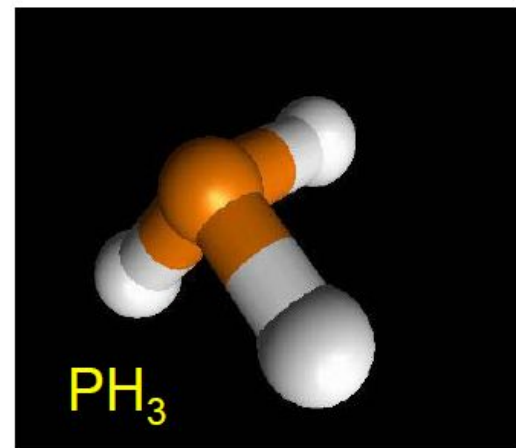
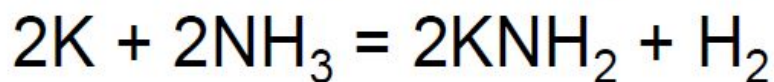


Свойства ЭН₃

1. Основания



2. Кислоты

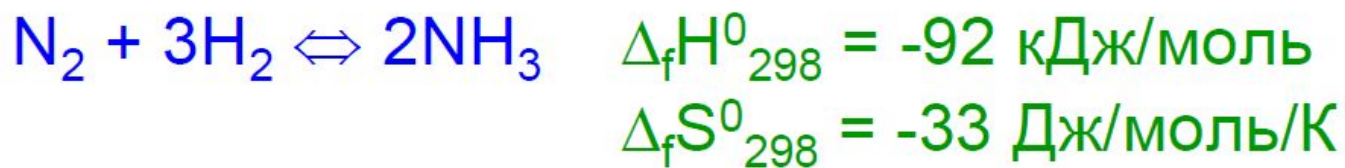


3. Окисление



Получение и окисление аммиака

1. Процесс Боша-Хабера



$$\Delta_r S^0 < 0 !$$

Требования: оптимальный баланс скорость/выход

Условия:

$$P = 200 \text{ атм}$$

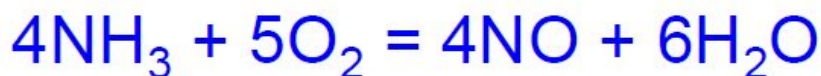
$$T = 450 \text{ }^\circ\text{C};$$



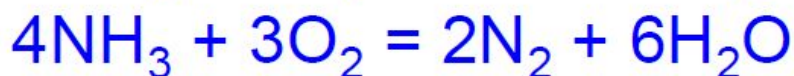
увеличение выхода

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

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



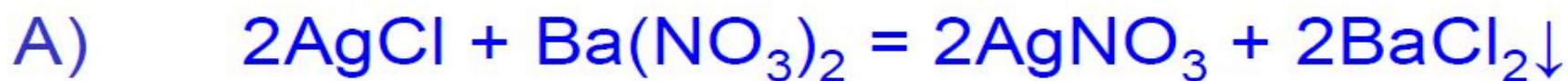
Меньшая способность растворять ионные соединения в случае отсутствия ионного взаимодействия, чем у воды

2. Растворение щелочных металлов



Жидкий аммиак

3. Реакции в жидком аммиаке:



обмен



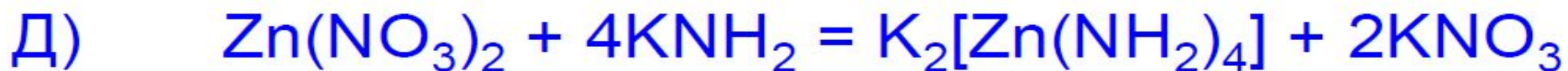
нейтрализация



кислота



основание



комплекс

Гидразин

1. Гидразин N_2H_4 – бесцветная жидкость, растворимая в воде

т.пл. 2°C , т.кип. 114°C , $\Delta_f H_{298}^0 = 50.5 \text{ кДж/моль}$

2. Получение



кат. Mn^{2+}

3. Основание

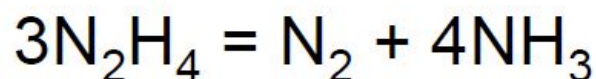
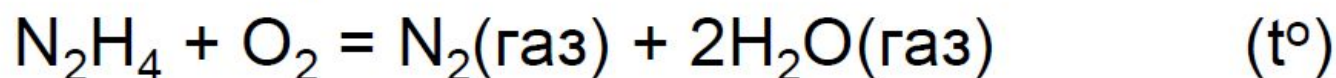


$$\text{pKb}_1 = 6.01$$

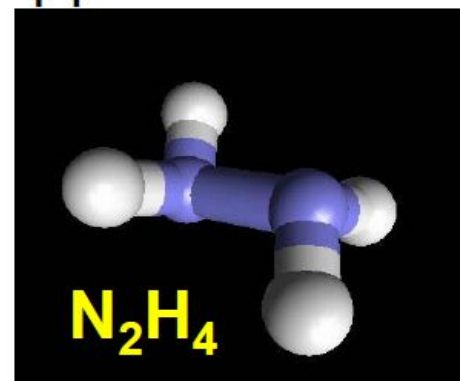
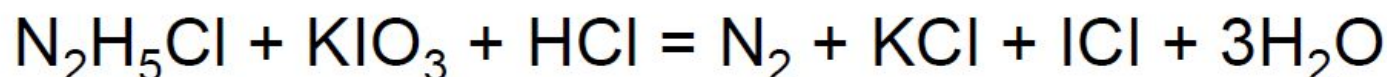


$$\text{pKb}_2 \approx 14$$

4. Окисление и разложение



5. Сильный восстановитель

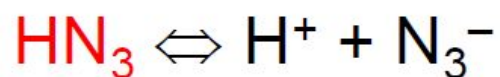


Азотистоводородная кислота

1. Азотистоводородная кислота HN_3 (бесцветная жидкость)

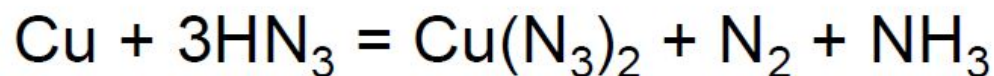
т.пл. -80°C ; т.кип. 36°C ; $\Delta_f H_{298}^0 = 265 \text{ кДж/моль}$

2. Слабая кислота



$\text{pK}_a = 4.76$

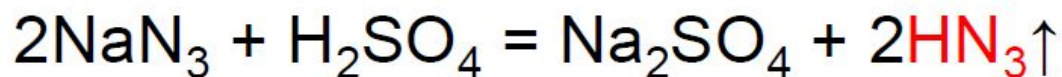
3. Окислитель



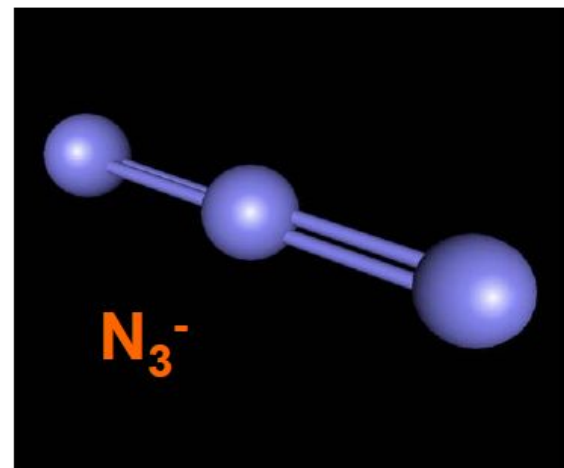
4. Получение



200°C



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

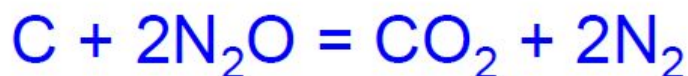
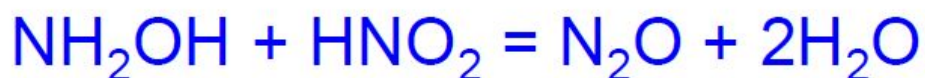


Оксиды азота

	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

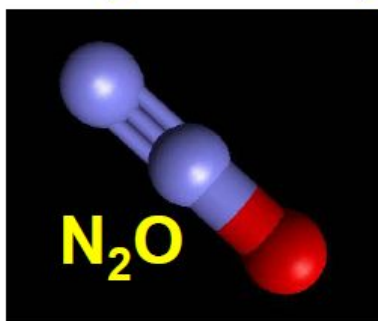
Оксиды азота

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



250°C } получение

поддерживает горение



Линейная молекула

$d(\text{N-N}) = 113 \text{ пм}$

$d(\text{N-O}) = 119 \text{ пм}$

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



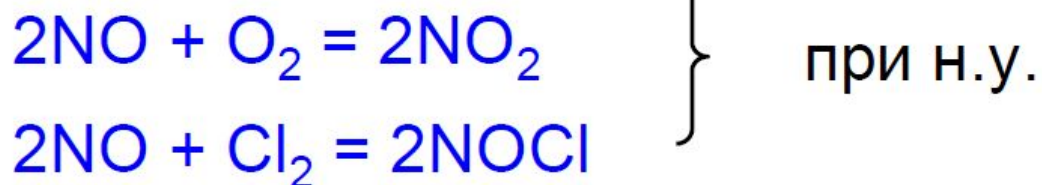
Оксиды азота

3. NO – молекула-радикал

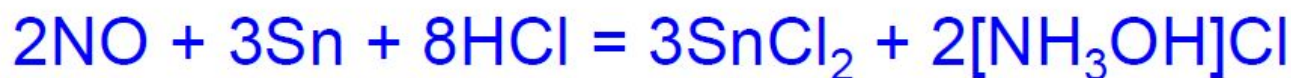
$d(\text{N-O}) = 115 \text{ пм}$ строение: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$ **$2\pi^1$** $4\sigma^0$
один неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали – нет димеризации !



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



5. NO – слабый окислитель, слабый восстановитель



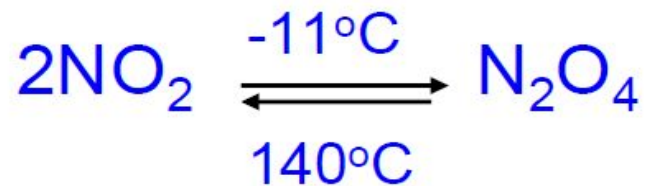
Оксиды азота

6. Азотистый ангидрид, оксид азота (III) N_2O_3

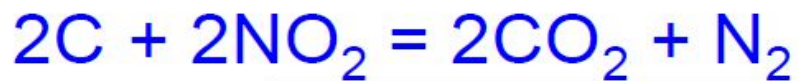
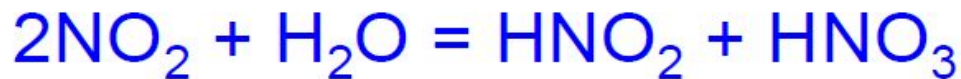


ангидрид

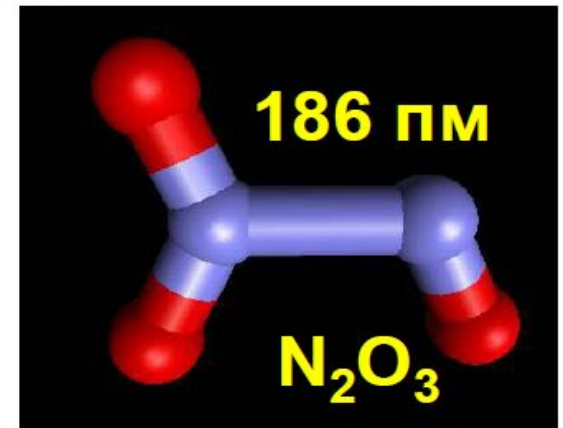
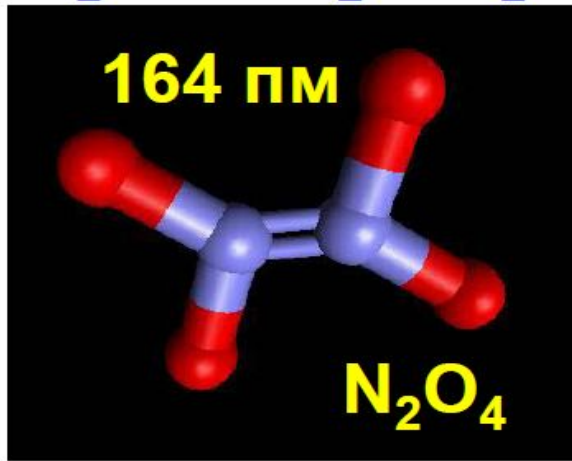
7. Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4



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

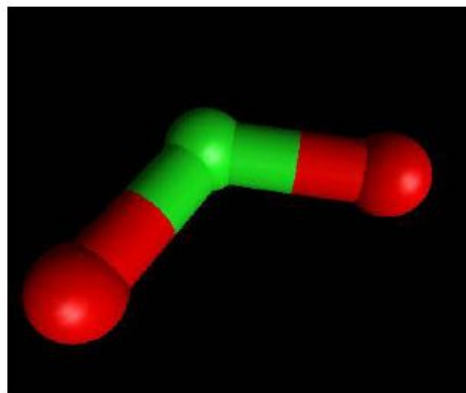


поддерживает горение

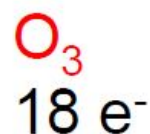
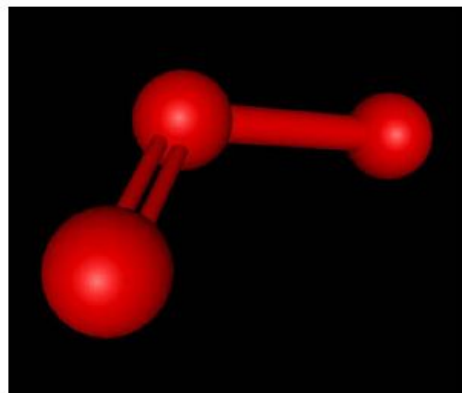


Оксиды азота

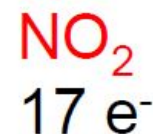
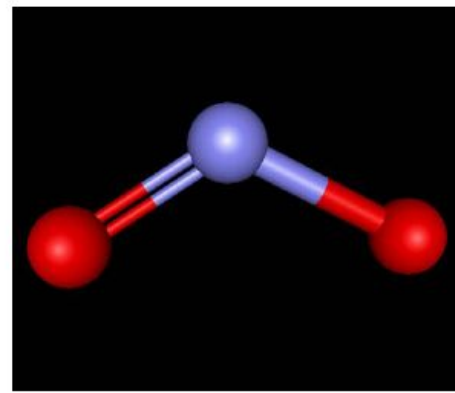
8. Димеризация NO_2



1 неспаренный e^-
на разрыхляющей
орбитали

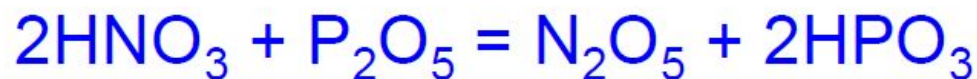


нет неспаренных e^-

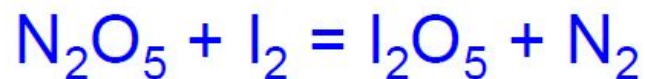


1 неспаренный e^-
на связывающей
орбитали

9. Азотный ангидрид, оксид азота (V) N_2O_5



получение



окислитель

взрывоопасен !

Кислородные кислоты азота



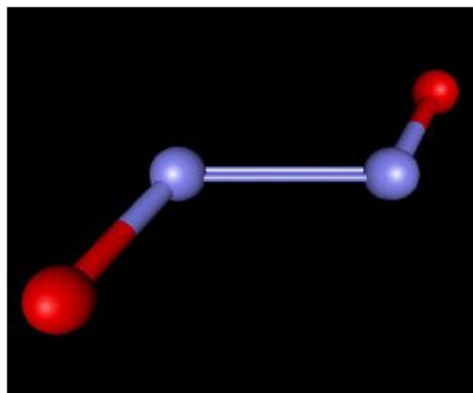
азотноватистая



Бесцветное твердое
вещество

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

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

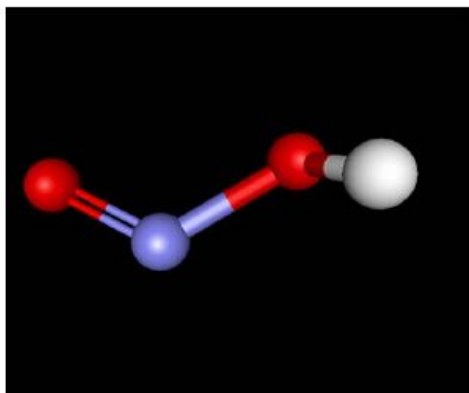


азотистая



существует только
в растворе

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

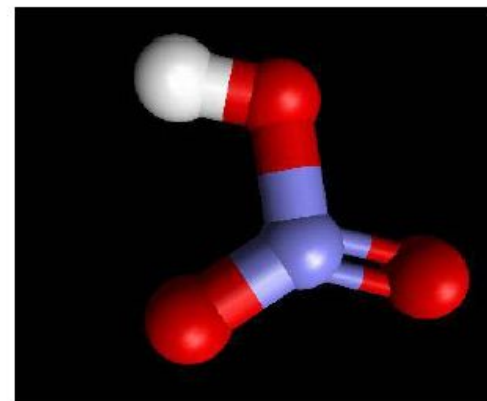


азотная



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.

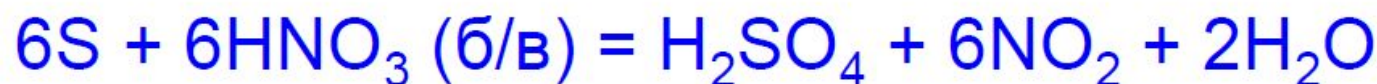
2. HNO_3 реагирует почти со всеми металлами

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



3. Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами

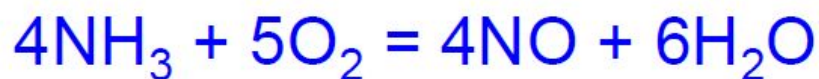
(S , Se , Te , I , ...)



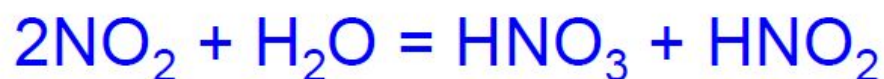
4. Концентрированная HNO_3 пассивирует

Азотная кислота

5. Получение HNO_3



р, 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., °C

-219

120

220

450

Т.кип., °C

-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

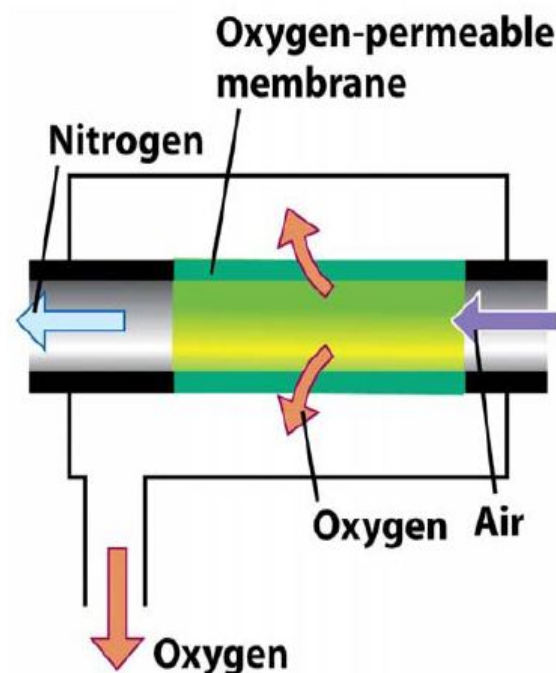
~21% атмосферы. Минералы ~50% земной коры

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, вюртцит), 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

или $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

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 $20^\circ C$)

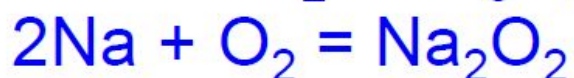
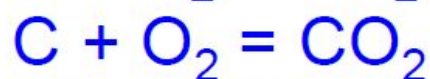
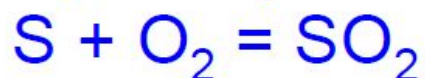
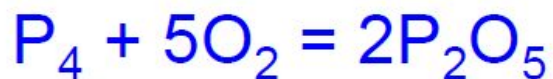
Хорошо растворим в неполярных растворителях



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

Свойства кислорода

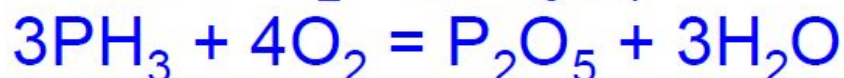
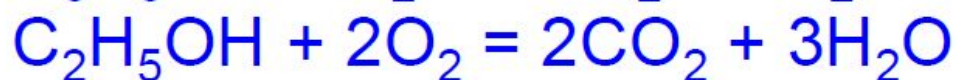
3. Окисляет металлы и неметаллы



неметаллы

металлы

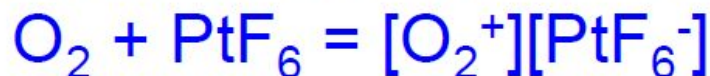
4. Окисляет органические и неорганические соединения



органические

неорганические

5. Окисляется сильными окислителями



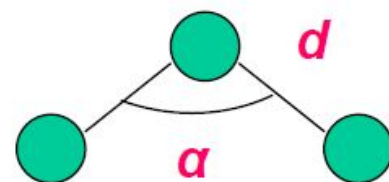
Озон

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 $\sim 10\%$

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

Озон

3. Сильнейший окислитель



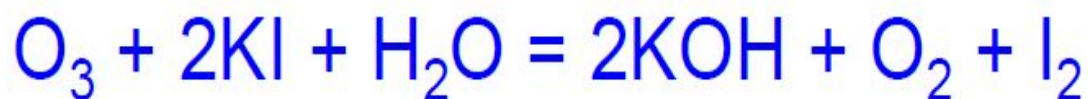
$$E^0 = +2.07 \text{ В}$$



$$E^0 = +1.24 \text{ В}$$



в кислой среде



в щелочной среде



озониды !

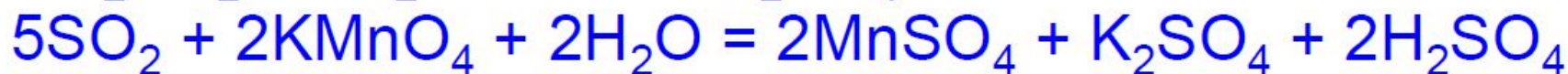
Свойства SO₂

1. Получение в промышленности:

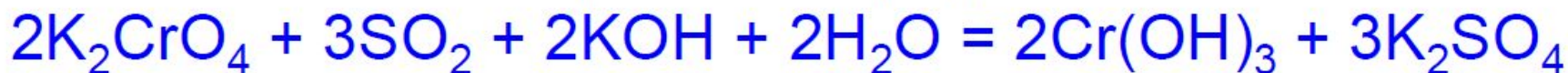


2. Растворимость: 40 л SO₂ в 1 л H₂O

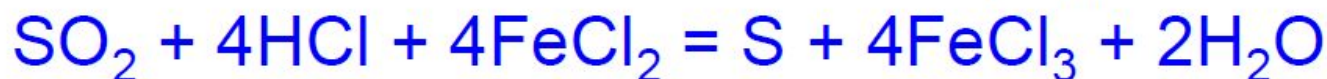
3. Восстановитель в кислой среде:



4. Восстановитель в щелочной среде:



5. Слабый окислитель в кислой среде:



Получение и свойства H_2SO_4

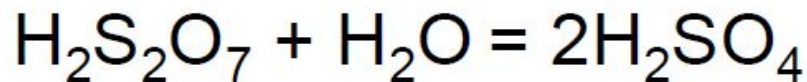
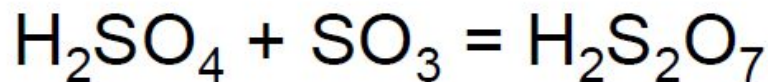
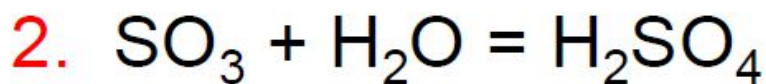
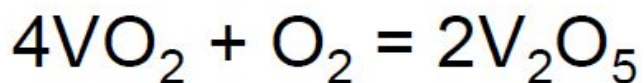
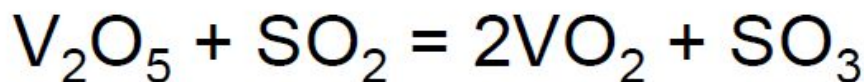
1. Контактный процесс



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

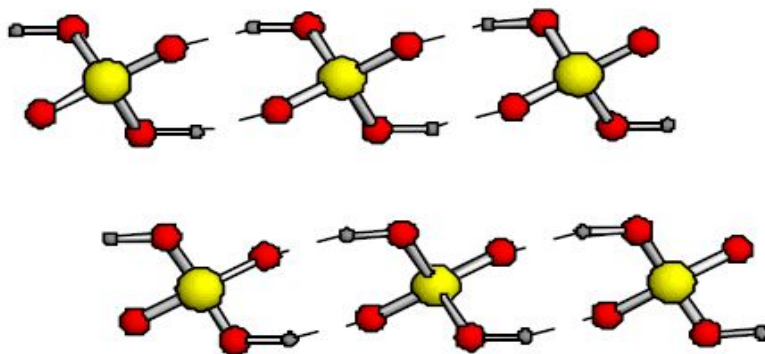
разбавление олеума

Получение и свойства H_2SO_4

3. Сильная кислота



4. Минерализатор



Получение и свойства H_2SO_4

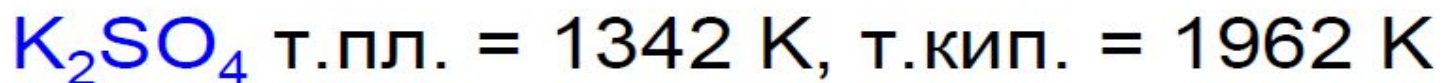
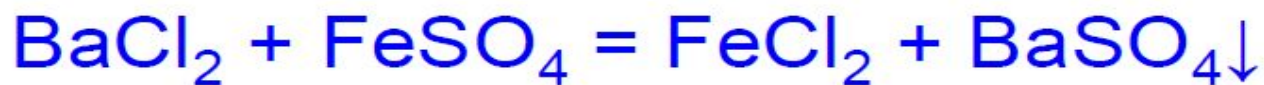
4. Окислитель при $c > 70\%$



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

5. Образует соли – сульфаты

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



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 $Se > Te \approx S$.