

КУРС ЛЕКЦИЙ

«Неорганическая химия» (34 часа)

ЛЕКЦИЯ № 1

Структура Периодической системы Д.И.Менделеева

1). Периодический закон, группы, подгруппы, семейства.

2). *металлы* *амфотерные* *неметаллы*

ρ, ϵ, λ	(n/n) вещества	ρ, ϵ, λ
из более 104 эл-тов	Te, As, Sb, Ge	22 эл-та
82 металлы	при $P \uparrow \rho \uparrow$	
↓		
22 в гл.п/группе		
↓		
60 металлов в побочных п/г		электронное строение металлов: от 1 до
↓		6 вал.электронов для s и p - элементов
32 переходные металлы		d –элементы могут содержать 8 и 18
↓		электронов.
14 лантаноидов		
↓		
14 актиноиды		

3). *Типы кристаллических решеток:*

1. кубическая г/ц – объем заполнен на 74,05%;
2. кубическая объемно-центрированная;
3. кубическая простейшая решетка;
4. гексагональная плотнейшая упаковка – объем заполнения – 74,05%;
5. низкосимметричные решетки (моноклинная, триклинная и т.д.);

4). Химическая связь в металлах: легкоплавкие и тугоплавкие (d-d ков.связи).

5). Цвет: компактные, порошкообразные.

6). Радиусы атомов (по Уэлсу, по Годшмидту и др.) → ↓, ↓ ↑ (искл. Sb, Pb, Bi, Po – вторичная периодичность).

7). Мольный объем: $v_M = \frac{M}{\rho} \cdot \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right]$ Al, W

8). $< 5 \text{ г/см}^3$ – легкие металлы

$> 5 \text{ г/см}^3$ – тяжелые металлы $\rho_{\min}(\text{Li}) = 0.59 \text{ г/см}^3$

$\rho(\text{Os}) = 22.4 \text{ г/см}^3$

$\rho(\text{Na}) = 0.8 \text{ г/см}^3$

9). Легкоплавкие: Fr (27°C); Cs (24.45°C); Ga (27°C); Hg (-39°C)

10). Тугоплавкие $T_{\text{пл.}}(\text{Fe}) = 1536^\circ\text{C}$

$> 1536^\circ\text{C}$; $\max T_{\text{пл.}}(\text{W}) = 3360^\circ\text{C}$

11). Ферромагнитные: Fe, Ni, Co, р.з.э. (домен)

Парамагнитные: Al

Суперпарамагнитные: нанопорошки

Диамагнитные: Cu

12). *Общие свойства металлов.*

1. металлический блеск,

2. отражательная способность излучения в видимой части спектра в компактном состоянии и поглощательная способность в раздробленном состоянии ($< 1 \text{ мкм}$) – все черные,

3. тонкие пленки ($< 1 \text{ мкм}$) прозрачные – защита от УФ – очки, щитки летчиков и космонавтов,

4. пластичность, ковкость, сплавы с памятью формы (Ni Ti),

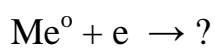
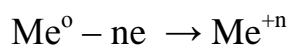
5. высокие теплопроводность и электропроводность (переносчики электронов), с $T \uparrow \lambda, \rho \downarrow$,

6. s,p,d,f – элементы,

7. образуют стехиометрические соединения между различными металлами (интерметаллиды):

W_2Al_5 , WAl_4 , NiTi, Ni_3Al , Ni_3Fe , Mg_2Pb и др.,

8. как правило металлы – восстановители:



13). Методы получения металлов:

1. карботермия – восст.углеродом (С);
2. металлотермия – восст. металлы;
3. восст. H₂;
4. гидрометаллургия;
5. электрометаллургия (электролиз)

Особо чистые металлы получают:

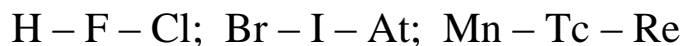
10⁻⁸ – 10⁻⁹ масс.% примесей

1. вакуумное переплавление;
2. вакуумная перегонка;
3. термическое разложение карбониллов, иодидов;
4. зонная плавка (Si, монокристаллы).

ЛЕКЦИЯ № 2

ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

2.1. Элементы можно разделить на 3 группы:



Состояние: $\text{H}_2, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{At}$

Г Г Г Ж ТВ мет

$E_{\text{связи}}$ F – F при переходе к Cl – Cl ↑ при переходе к Br – Br ↓ I – I ↓

Увеличение порядка связи связано с появлением d – подуровня у

Cl: $E_{\text{св}}$ ↑;

в п/г радиусы атомов увеличиваются, $E_{\text{св}}$ ↓

2.2. Водород (кларк $\approx 17\%$) → в космосе $> 50\%$

Отнесение водорода к VII группе:

1 - газ

2 - ст.ок. = + 1,0, -1 (как у галогенов, для щелочных металлов только 0,+1)

3 - потенциал ионизации = 13,6 эВ, а у щелочных металлов в 2-3 раза меньше

4 – ЭО = 2,1 (у щелочных металлов ≤ 1)

5 – H_2

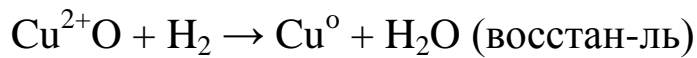
6 – $T_{\text{кип}} = 20,5\text{K}$, $T_{\text{плав}} = 14\text{K}$

7 – $E_{\text{св}} = 474$ кДж/моль

$\text{H} \rightarrow \text{H}^+$ - элементарная частица → высокая проникающая способность

$(\text{HF})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_n$

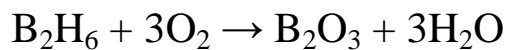
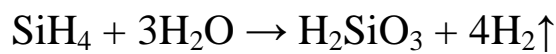
$E_{\text{св}} = 22$ кДж/моль



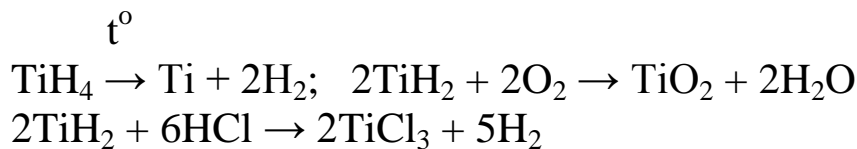
Почему водород не накапливается в земной атмосфере?

Гидриды: ионные – $\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ (ОВР)

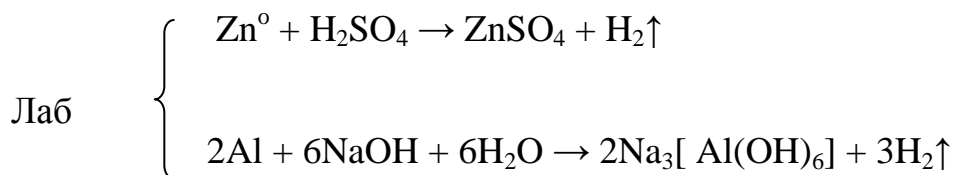
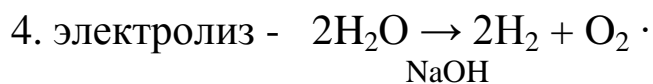
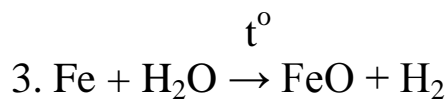
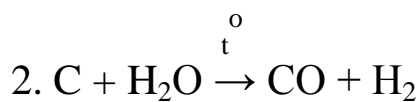
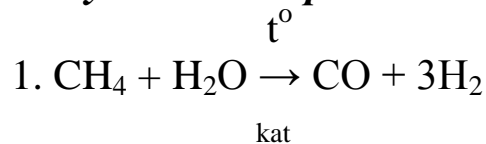
ковалентные: $\text{AlH}_3, \text{B}_2\text{H}_6, \text{SiH}_4, \text{H}_2\text{S}$



металлоподобные: $\text{TiH}, \text{TiH}_2, \text{TiH}_4$



Получение водорода:



Применение: NH_3, HCl , металлургия, энергетика

2.3. Общая характеристика галогенов

В природе: NaCl, KCl, CaCl, MgCl₂

NaCl_{ТВ} – галит; KCl – сильвин; KCl · MgCl₂ · 6H₂O карналлит

CaF₂ – флюорит; Na₃AlF₆ – криолит; C_{н(кларк)} = 3%

3Ca₃PO₄ · CaF₂ – фторапатит; Br, I, At – рассеянные элементы.

		J,В	ЭО	E _{св(Г-Г)}	φ°,
В					
				кДж/моль	
H	1s ¹	13,6	2,1	435	0,00
F	2s ² 2p ⁵	17,4	4,0	155	2,72
Cl	3s ² 3p ⁵ 3d ⁰	13,0	3,0	239	1,36
Br	4s ² 4p ⁵ 4d ⁰	11,8	2,8	190	1,09
I	5s ² 5p ⁵ 5d ⁰	10,4	2,5	149	0,54
At	6s ² 6p ⁵ 5d ⁰	9,2	--	117	--

Сродство к ē ↑; Г⁻ - 8-электронная оболочка.

H₂, F₂, Cl₂ – газы; Br₂ – жидкость; I₂ – твердый. Ядовиты

↓ окисл. свойства ослабевают: Cl₂ + 2NaBr → 2NaCl + Br

Ст.ок. F = 0; -1

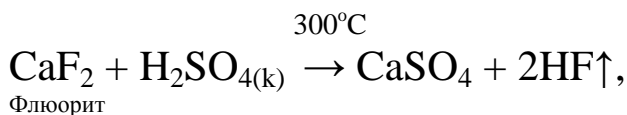
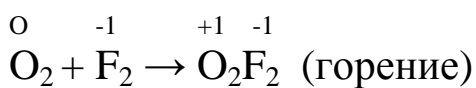
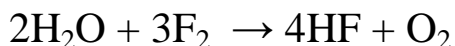
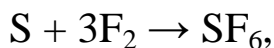
H = -1,0; +1

Cl = +7, +6, +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1

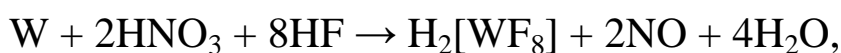
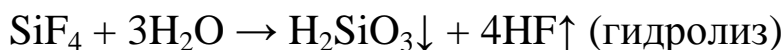
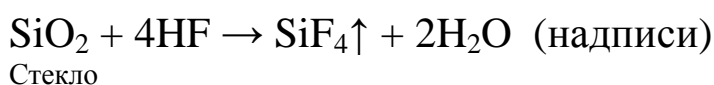
2.4. Фтор и его соединения

Взаимодействует почти со всеми металлами и неметаллами (Ni, тефлоны): E_{св(F-F)} = 155кДж/моль, ΔH↑.

Окисляет до max, степени окисления:



$2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{F}_2(\text{HF})_2$ раствор в H_2O – слабая кислота



Si, В, Та, Nb - не растворяются в царской водке.

Получение: $2\text{F}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{F}_2$ (электролиз)

Технологии производства U и Pu, $\text{Al}(\text{Na}_3[\text{AlF}_6])$

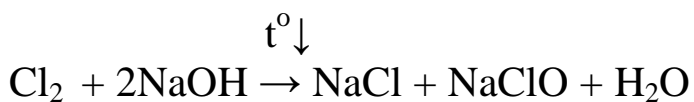
2.5 Хлор, бром, иод.

Хлор – желто-зеленый газ, ядовит (боевое отравл. вещество).

Сильный окислитель: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3,$

1% Cl_2 в воде – хлорная вода (20°C)

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$ - сильный окислитель



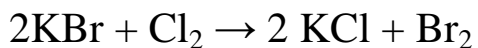
В лаборатории: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

В промышленности: хлорирование питьевой воды, ПВХ, «Вайер»: поликарбонат, полиуретан, ядохимикаты, реактив на $\text{Ag}^+(\text{Cl}^-)$.

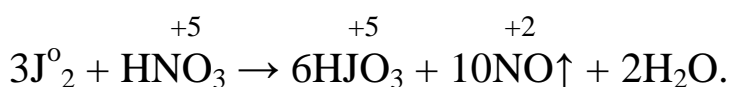
Бром – красно-коричневая жидкость ($t_{\text{кип}} = 59^{\circ}\text{C}$), ядовит (конструкция вытяжки); 4%Br₂ в H₂O –бромная вода.

Элемент жизни (Br⁻). Br₂ + H₂O ↔ HBr + HBrO

Получают из подземных вод:



Йод - темно-фиолетовые кристаллы с молекулярной решеткой, не имеет жидкой фазы при нагревании, пары ядовиты!!!! Раствор в спирте (3;5%) – иодная настойка.



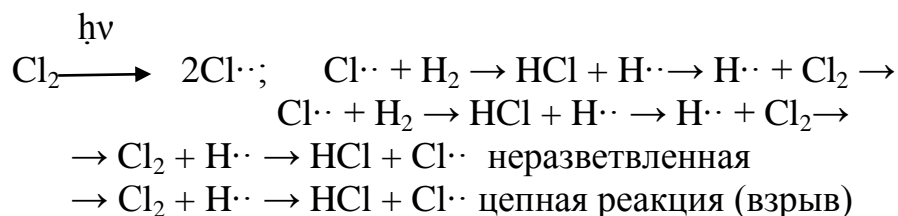
Элементы жизни. Получают из морских водорослей и из подземных вод (морская капуста). Йододефицит.

ЛЕКЦИЯ № 3

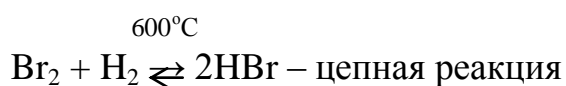
Галогеноводороды и галогениды.

3.1. Галогеноводороды.

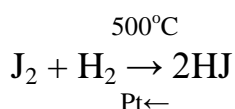
Хлор:



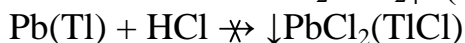
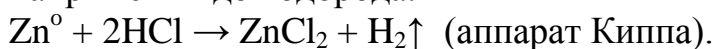
Бром:



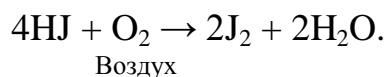
Йод:



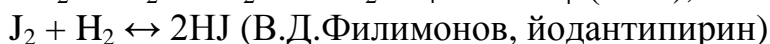
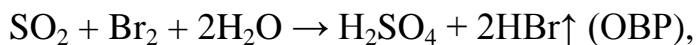
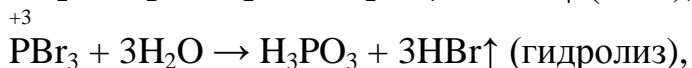
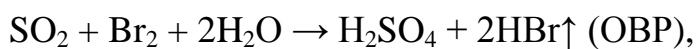
HCl, HBr, HI – газы, в воде сильные кислоты, окисляют металлы в ряду напряжений до водорода.



В п/г окислительная способность ослабевает сверху вниз:



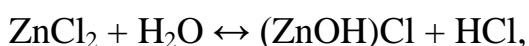
Получение: в промышленности $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$.

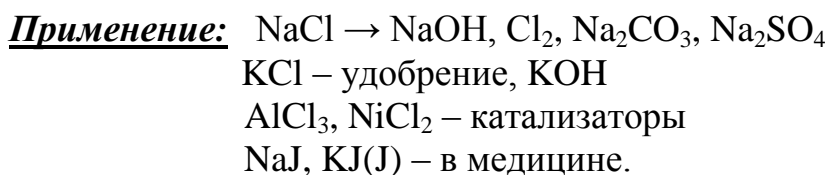
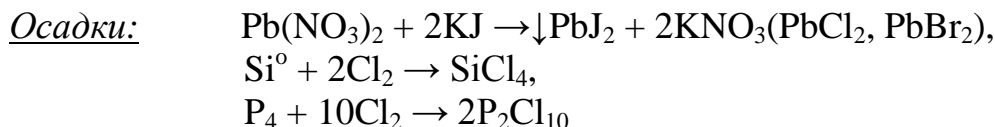
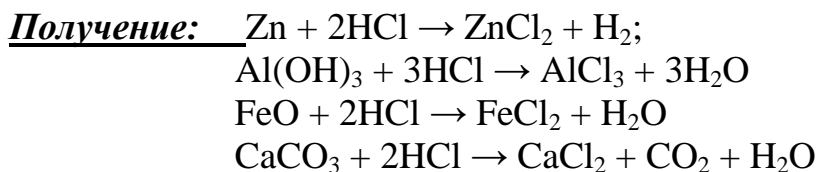
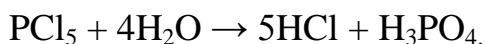


3.2. Галогениды.

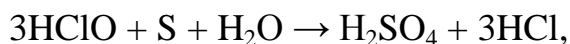
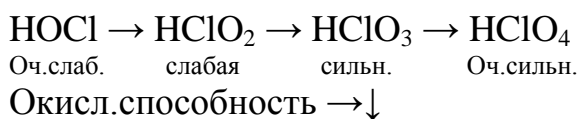
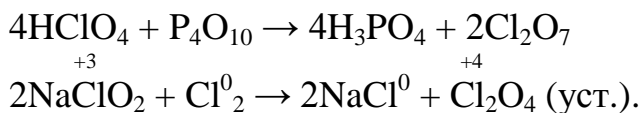
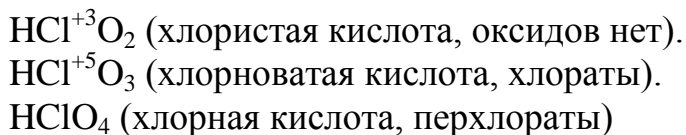
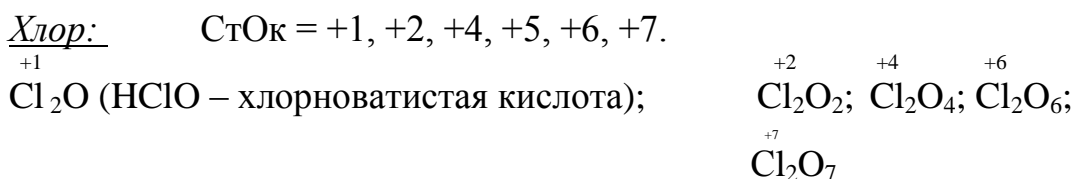
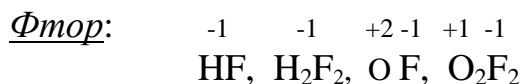
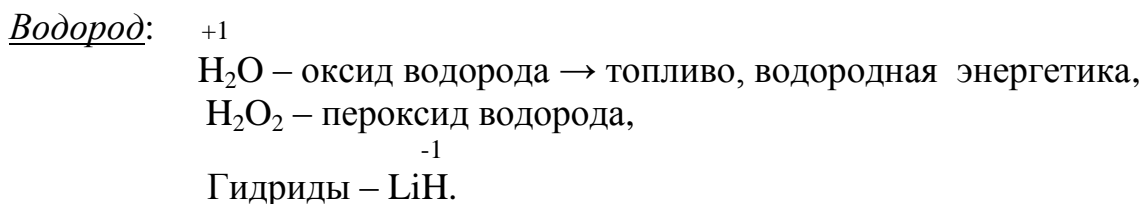
Галогениды – бинарные соединения галогенов с их степенью окисления -1.

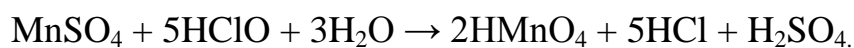
Природа химической связи изменяется от ионной (NaCl) до ковалентной (SCl₄). Галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов не гидролизуются.





3.3. Кислородные соединения водорода, фтора, хлора, брома, йода.





Бром: Ст.Ок. (+1, +2, +4, +5, +6, +7)

Оксиды: Br^{+1}O , $\text{Br}_2^{+2}\text{O}_2$, Br^{+4}O_2 , $\text{Br}_2^{+5}\text{O}_5$, $\text{Br}_2^{+6}\text{O}_6$

Кислоты: бромноватистая HOBr (гипобромиты);

бромноватая HBrO_3 (бромиты);

бромная HBrO_4 (перброматы).

Йод: Ст.Ок. (+1, +2, +5, +7).

Оксиды: JO , J_2O_5 ;

Кислоты: HJO , HJO_3 , HJO_4 , H_5JO_6 (иодноватистая, иодноватая, метаиодная, ортоиодная).

Применение: NaOCl – обеззараживание;

Ca(OCl)_2 – хлорная известь;

KClO_3 - окислитель в пиротехнике, спички;

NH_4ClO_4 - твердое топливо;

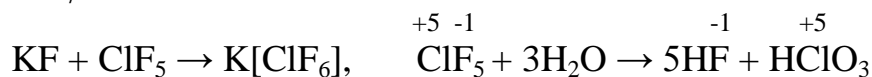
$\text{Mg(ClO}_4)_2$ – ангидрон (осушитель).

Галогениды галогенов: ClF , ClF_3 , ClF_5 ,
 BrF , BrF_3 , BrF_5 ,
 JF , JF_3 , JF_5 , JF_7 .

Оксигалогениды: ClOF_3 , ClO_3F и др.

+7-1

J F_7 – сильнейший окислитель.



ЛЕКЦИЯ № 4

Халькогены

O, S, Se, Te → в медных рудах (халькогены).

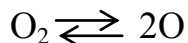
		Эл.конф.	$r_{\text{атом}},$ нм	Э.О.	$E_{\text{ц}},$ В	Ст.Ок.	$\varphi^0, \text{В}$	$E_{\text{св}}, \text{Г-}$ Г
неметаллы	O	$2s^2 2p^4$	0.073	3.5	13.6	-2,-1,0,+1,+2	1.23	498
	S	$3s^2 3p^4 3d^0$	0.102	2.5	10.4	-2,0,+4,+6	0.75	421
	Se	$4s^2 4p^4 4d^0$	0.117	2.4	9.8	-2,0,+4,+6	0.74	305
	Te	$5s^2 5p^4 5d^0$	0.136	2.1	9.0	-2,0,+4,+6	0.59	
Радиоактив.	Po							
Металлы	Po	$6s^2 6p^4 6d^0$	0.146	2.0	8.4	-2,0,+2,+4	-0.78	

4.1. Кислород и его соединения.

Самый распространенный элемент на Земле.

O_2 – парамагнитна, электронная структура согласно методу МО.

$E_{\text{св.}}(\text{O-O}) = 498 \text{ кДж/моль}$
>2000°C



Криогенное топливо, горение в воздухе

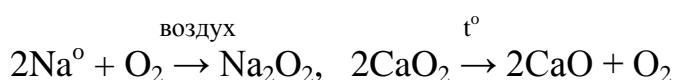
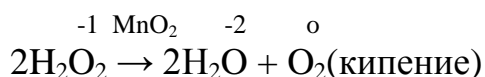
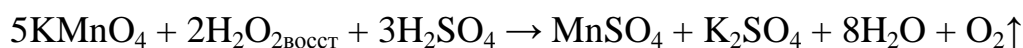
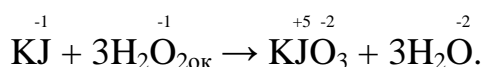
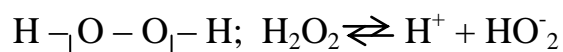
O_3 – сильнейший окислитель: $\text{O}_3 \equiv \text{O}^{+4}\text{O}_2^{-4}$; $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$

$\text{Cl}_2 + 3\text{O}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{O}_2$; озоновый слой;

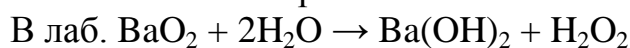
Получение: в промышленности разгонкой воздуха ($T_{\text{кип}} = - \text{ }^\circ\text{C}$); озон устойчив до $+60^\circ\text{C}$; озон получают в электрическом разряде осушенного воздуха или в воздухе, действуя разрядами наносекундной длительности при 18-22 кВ.

Применение: кислородное дутье, медицина, O_3 – обеззараживание воды.

Пероксиды: H_2O_2 – жидкость $t_{\text{кип}} = +150^\circ\text{C}$.



$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2\uparrow$ регенерация воздуха в подводных лодках и в космических аппаратах.



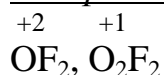
токсичность Ва

Надпероксиды: в воздухе Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 . Ст.ок. кислорода = -1/2

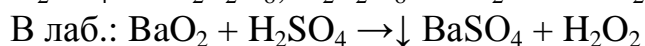
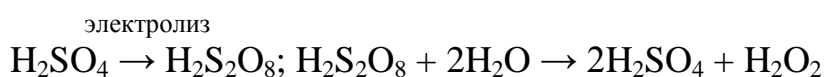


Озониды: RbO_3 , CsO_3 , Ст.ок.кислорода = -1/3

Фториды:



Получение:



H_2O_2 – отбеливатель, топливо в торпедо «Шквал».

4.2. Сера, селен, теллур, полоний (VI группа).

Сера: кларк 0,05%; в природе S самородная

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – мирабилит, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс

PbS – галенит, ZnS – сфалерит, CuS – ковелин, Cu_2S – халькозин,

CuFeS_2 – пирит, H_2S , в нефтях s – соединения.

Se, Te – редкие и рассеянные элементы, примеси в сульфидах

Po – примесь в урановых рудах, Po^{210}

Сера: S_8 ($\alpha - \beta - \gamma$ - сера); $t_{пл}(S) = 115\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 445\text{ }^\circ\text{C}$

В парах S_2 , S, Te и Se – неметаллы, Po – металл, похожий на Pb

Восстановитель: $S^0 + 6HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

Окислитель: $Zn^0 + S \rightarrow ZnS$, $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$

C H_2O не взаимодействует, но:

$3S^0 + 6NaOH \rightarrow 2NaS + Na_2SO_3 + 3H_2O$

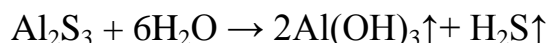
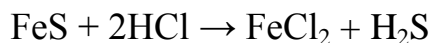
Se, Te – окислительная активность ниже, чем у S, но восстановительная выше, Po – восстановитель.

Получение: самородная сера, неполное окисление H_2S после гидроочистки нефти (серный цвет).

Применение: производство серной кислоты, для вулканизации резин, Se, Te – п/п, компоненты кристаллов лазеров.

5.3. Сероводород и сульфиды.

H_2S : $S + H_2 \xrightarrow{150^\circ\text{C}} H_2S$, $\Delta G^0 < 0$



0.4% H_2S в воде – сероводородная вода ($20\text{ }^\circ\text{C}$).

Водный раствор H_2S . – слабая кислота:



H_2S – восстановитель: $S^{2-} \rightarrow S^0$, $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

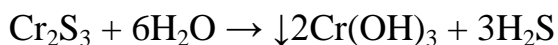
H_2S – сильный яд!!! Но нос человека чувствует $1 \cdot 10^{-6}\%$ H_2S

H_2Se – яд!! ($\Delta H^0 = 19,7$ кДж/моль)

H_2Te – яд!! ($\Delta H^0 = 85$ кДж/моль)

Сила кислот в ряду $H_2S - H_2Se - H_2Te$ возрастает, аналогично восстан. свойства

Гидролиз: $Na_2S \xrightarrow{+H_2O} NaOH + NaHS$, $SiS_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + H_2S\uparrow$

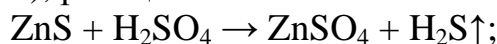


Сульфосоли: $\text{Na}_2\text{S} + \text{SiS}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiS}_3$ (сульфосиликат)
(тиосоли)

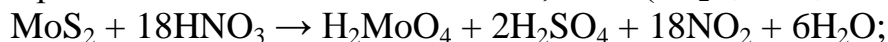
Классификация сульфидов по отношению к воде.

1). Растворимые в воде (щелочные металлы, щелочно-земельные металлы, аммоний); гидролиз;

2). Нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах- неокислителях (ZnS , FeS , MnS), реакция обмена:

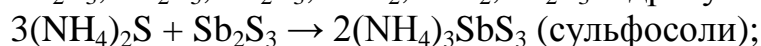


3). Растворимые в кислотах- окислителях, ОВР (Cu_2S , CuS , MoS_2 , PbS и др.):

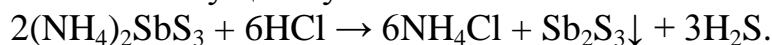


4). Растворимые в растворах сульфидов 1-ой группы и $(\text{NH}_4)\text{S}$:

As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , GeS_2 , SnS_2 , Bi_2S_3 и др. сульфоангидриды



Сульфоокислоты не существует:

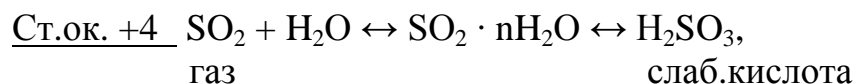
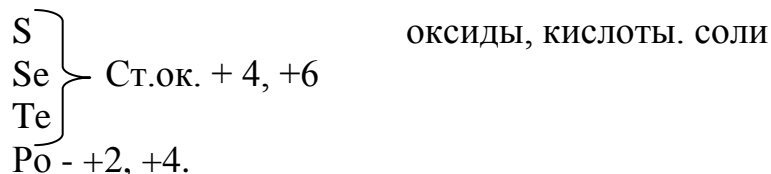


Селениды и теллуриды по свойствам аналогичны сульфидам

Применение: люминофоры, п/п, пигменты.

Лекция № 5

Кислородные соединения



SeO_2 - твердое вещество, $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$ слабее H_2SO_3 ,

$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2 \rightarrow \text{PoO}_2$ – кислотные свойства ослабевают,

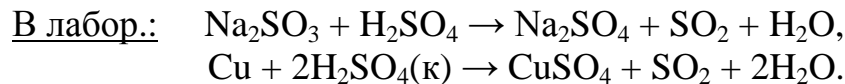
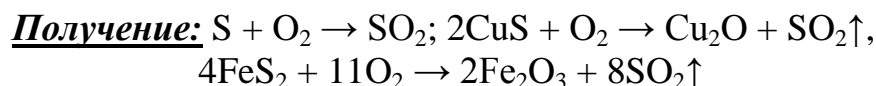
$\text{TeO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (с H_2O не взаимодействует),

$\text{PoO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PoCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$; селениты и теллуриды гидролизуются.

Восстановитель: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$,

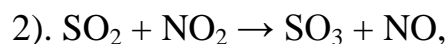
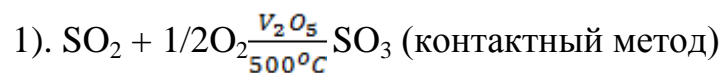
Окислитель: $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$.

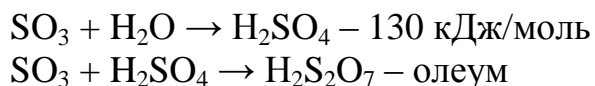
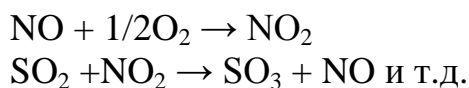
$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ – восстановительные свойства слабее, а окислит. сильнее:



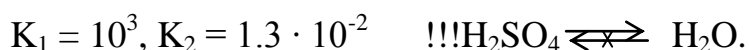
Применение: SO_2 в произв. H_2SO_4 , производство органических соединений, консервант

SO₃ – серный ангидрид: производство серной кислоты;





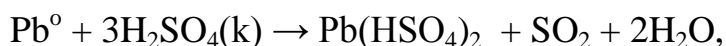
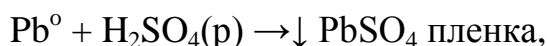
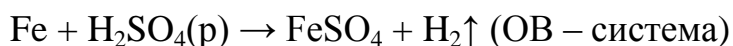
H_2SO_4 (сульфат водорода), $t_{\text{пл}} = 10,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 340 \text{ }^\circ\text{C}$
Д.И.Менделеев



H_2SO_4 (конц) – сильный окислитель (окисляет металлы, кроме Pt и Au, неметаллы C, P, S), до $\text{SO}_2 \uparrow$

$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 93\%$ не взаимодействует с Fe, перевозка в стальных цистернах.

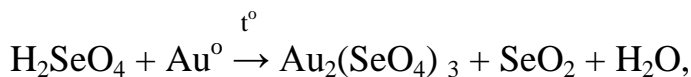
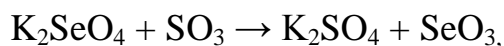
H_2SO_4 (разбав) – слабый окислитель, окисляет металлы до водорода, образуются сульфаты в низшей степени окисления.



Купоросы: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

Двойные соли: $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
квасцы.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ стекло; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – удобрение,



H_2TeO_4 – метателлуровая кислота,

H_6TeO_6 – ортотеллуровая кислота.

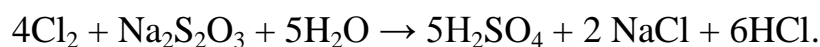
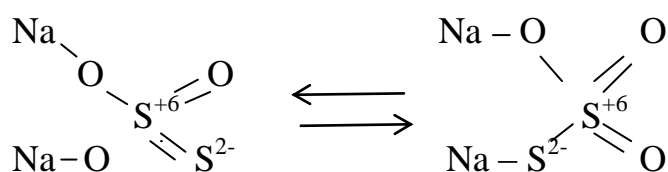
Кислоты серы

H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 .

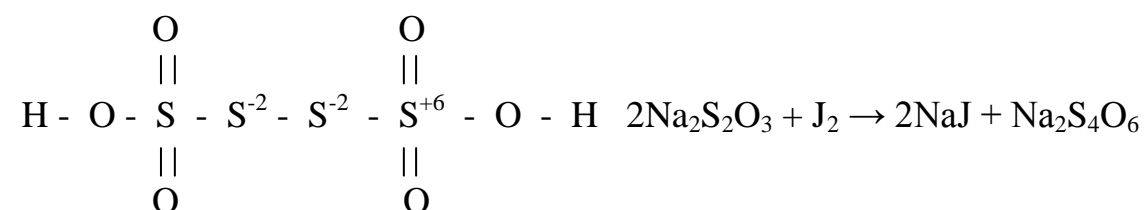
1). Полисерные кислоты: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3 \equiv \text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$;

Олеум, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – двусерная (пироксерная); $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ – трисерная.

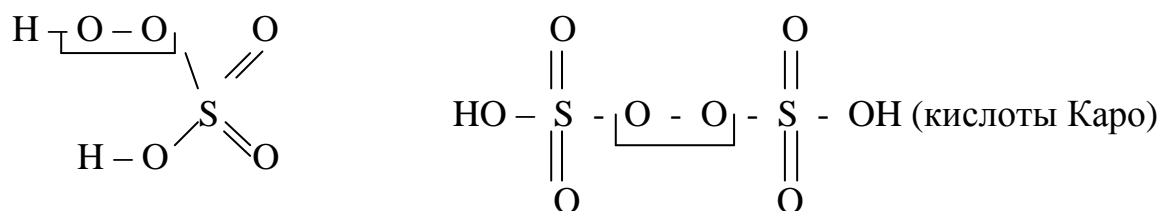
2). Тиосерная: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (к-та неуст.):



3). Политионовые кислоты: $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ (n=3-6);



4). Пероксосерные кислоты: H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



пероксомоносерная

перосодисерная

5). Сульфоновые кислоты: $\text{HSO}_3\text{F} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3\text{F}^-$,
 $(\text{F}, \text{Cl}) \quad \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}.$

б). Соединения серы с галогенами.

SF_6 , SO_2F_2 , SO_2Cl_2 , SF_4 , SCl_4 , SCl_2 , S_2Cl_2

Кроме йода.

Гидролизуются, кроме SF_6 , $S + 3F_2 \rightarrow SF_6 - 110$. кДж/моль.

SF_6 в электр. разряде – ядовитые продукты.

ЛЕКЦИЯ № 5

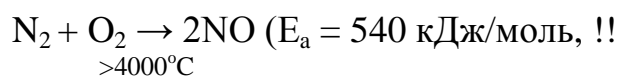
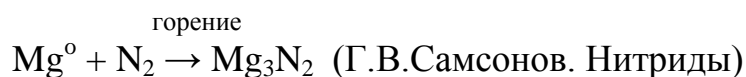
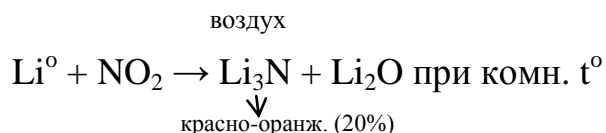
Элементы V группы главной подгруппы

Неметаллы	{	N $2s^2 2p^3$	0.07	3.0	14.5
		P $3s^2 3p^3 3d^0$	0.13	2.1	10.5
		As $4s^2 4p^3 4d^0$	0.15	2.0	9.8
		Амф. Sb $5s^2 5p^3 5d^0$	0.16	1.9	7.3
		Металл Bi $6s^2 6p^3 6d^0$	0.18	1.9	7.3

N, P – неметаллы; As, Sb, Bi.

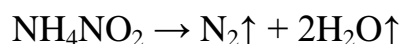
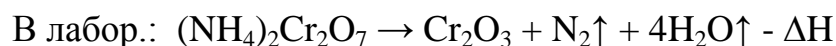
5.1. Азот и его соединения в отрицательных степенях окисления.

$N \equiv N$; 78 об.%; 21 об.% O_2 ; 0,9 % Ar; 0,1 об.% примеси

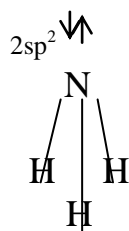
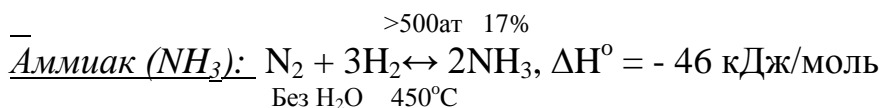


$E_{св} (N \equiv N) = 940 \text{ кДж/моль}$ (ВВ, пиротехника, ракетная техника)

В промышленности: разгонка жидкого воздуха, $T_{кип} = -196^\circ C$ (77 K)



Применение: ошибочно используется как инертное вещество, для получения низких температур, в синтезе аммиака.

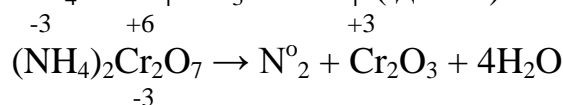
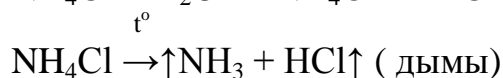


Габер

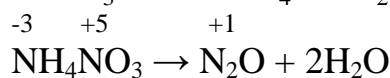
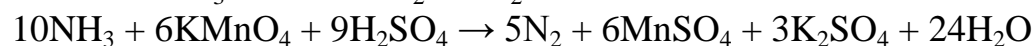
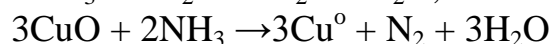
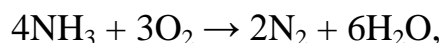
Fe (Na₂O, CaO)

-3

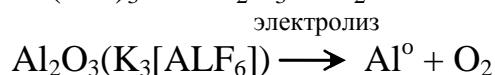
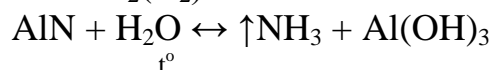
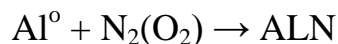
Гиллеспи – гибридизация не нужна!



В ОВР NH₃ – только восстановитель:

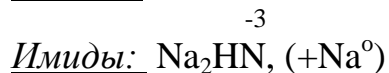
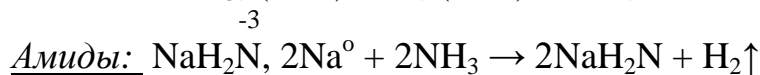


Альтернативный синтез Габера синтез NH₃



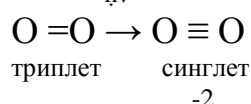
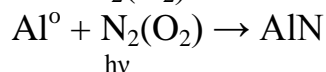
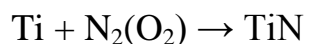
Применение: произв. HNO₃ и нитратов, удобрения

NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂HPO₄, синтезы.

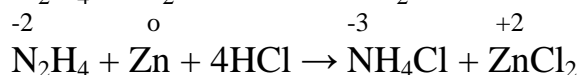
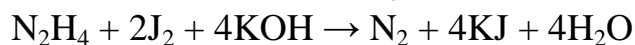
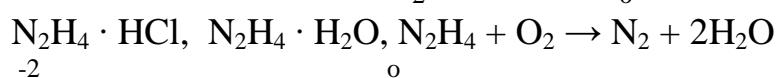
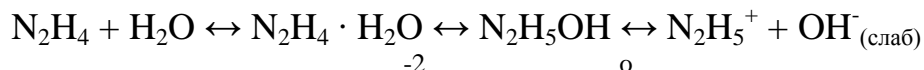


Нитриды: Na₃N, переходные металлы – нитриды, синтез сжиганием

Явление химического связывания азота при высоких температурах:



Гидразин $\text{N}_2\text{H}_4(\text{ж})$ – не симметричная молекула

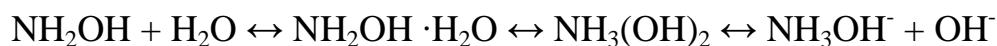


Получение: $\text{NaClO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

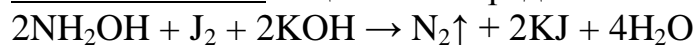
$\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ – диметилгидразин несимметричный гептил

N_2H_4 – яд!!

Гидроксиламин $\text{NH}_2\text{OH}_{\text{ТВ}}$:

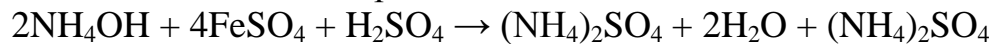


Восстановитель в щелочной среде:



(сильнее NH_3 , N_2H_4)

Окислитель в кислой среде:



Получение:



Применение: производство капролактама для искусственного волокна, органический синтез.

5.2. Кислородные соединения азота.

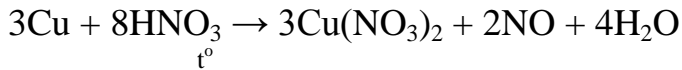
+1 +2 +3 +4 +5

Оксиды: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5
 Г г г ж тв

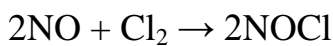
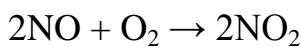
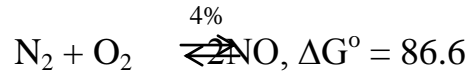
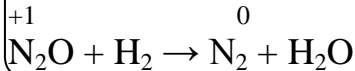
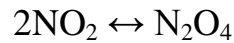
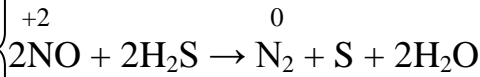
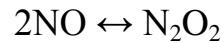
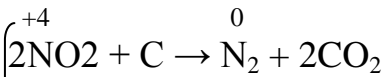
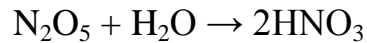
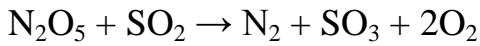
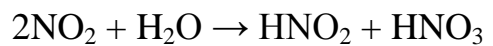
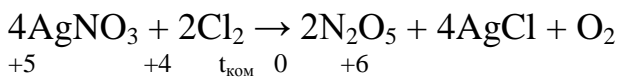
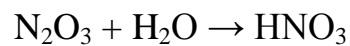
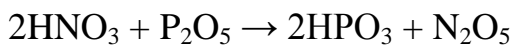
$\Delta G^\circ > 0$ для всех ($t_{\text{кип}} = 21^\circ\text{C}$)

170-230°C

Получение: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

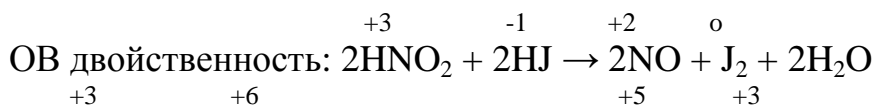
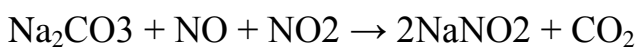
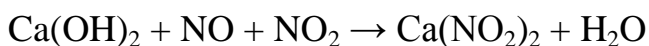
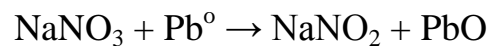
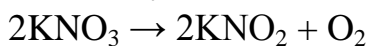
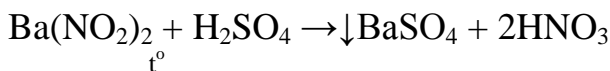
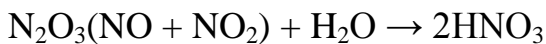


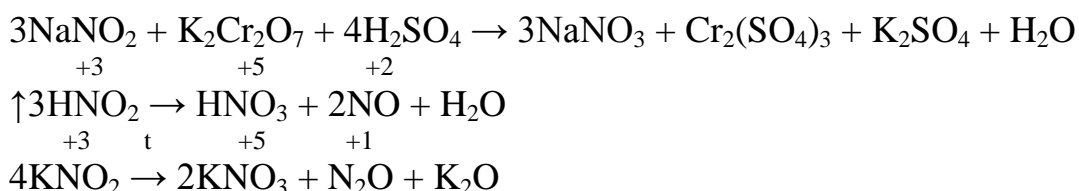
N_2O , NO – несолеобразующие оксиды



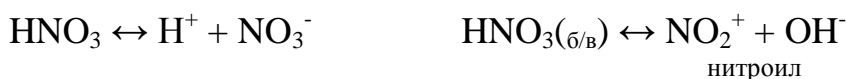
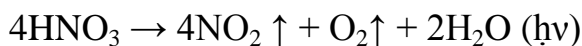
NO_x – в выхлопе автомобилей.

HNO_2 – устойчив только в воде, слабая кислота





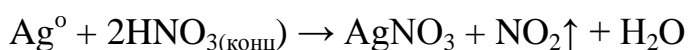
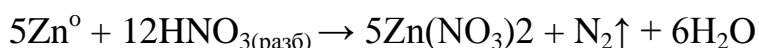
HNO_3 - максимальная концентрация 63%, $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$



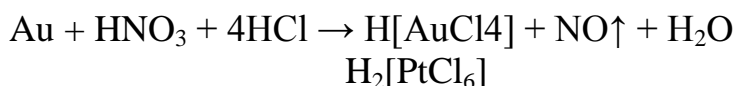
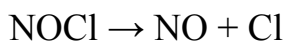
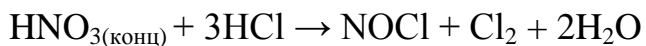
Окисляет все металлы, кроме Pt, Au, W, Nb, Ta и др.

Неметаллы: Si, B, алмаз, графит и др.

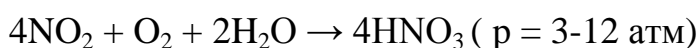
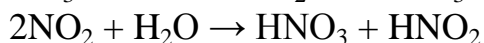
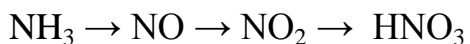
HNO_3 восстанавливается до NH_4^+ , N_2 , HNO_2 , N_2O , NO , NO_2



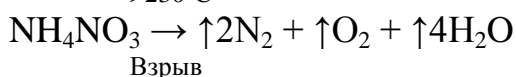
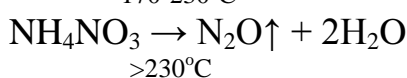
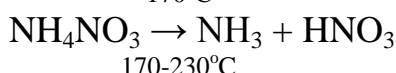
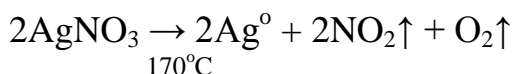
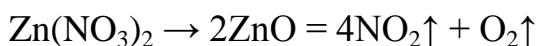
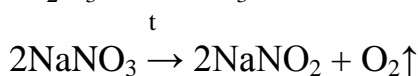
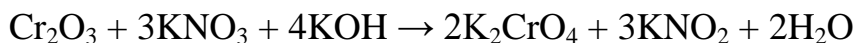
Пассивируются: Al, Cr, Ni, Ti



Получение:



Нитраты – окислители:

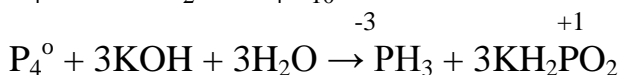
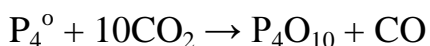
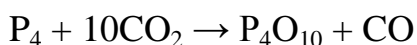
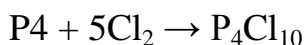
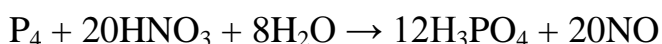
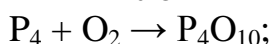


Применение: вскрытие минералов, пороха, пиротехника, «зеленое топливо», удобрения, склонность к детонации.

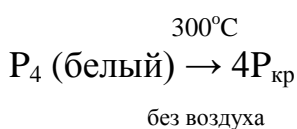
6.3. Фосфор и его соединения.

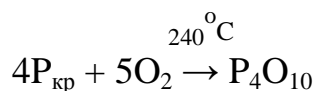
Минералы: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфорит, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ - фторапатит

Известно более десяти аллотропных соединений фосфора, в том числе:

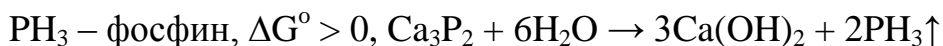
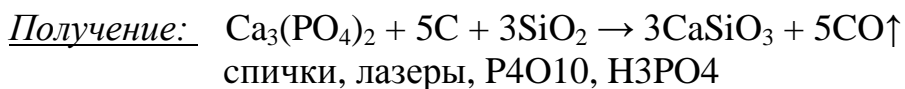
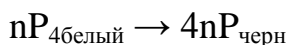


Р – красный, не ядовит



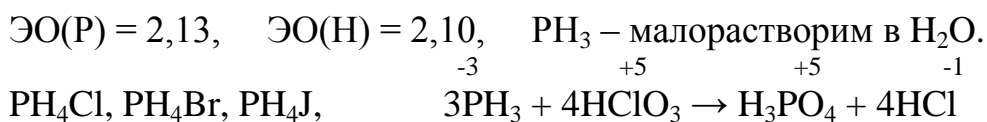


P – черный, устойчив, похож на графит.

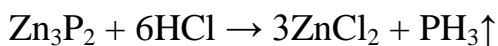
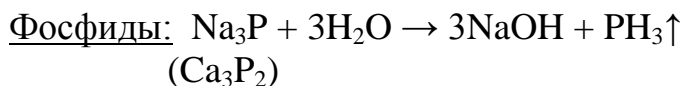
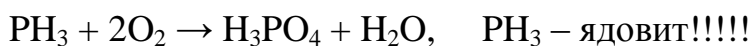


Диспропорционирование в КОН.

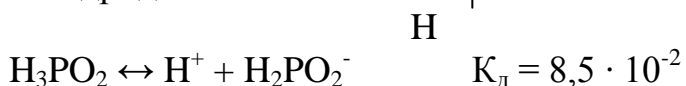
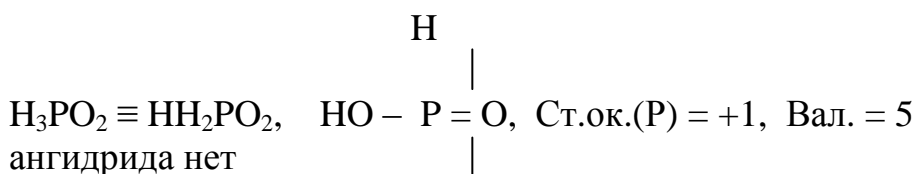
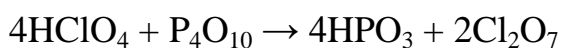
Полярность связи: P – H в PH₃ – малополярны:

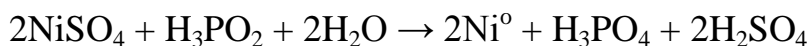
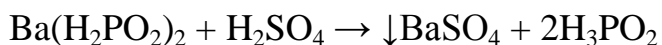


PH₃ – более сильный восстановитель, чем NH₃.



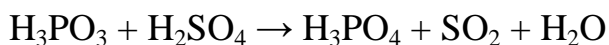
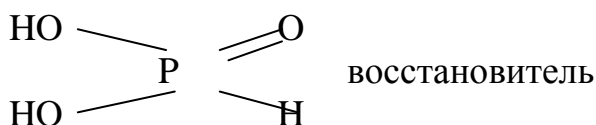
Переходные металлы – фосфиды – бертоллиды.



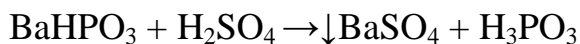
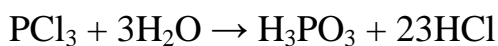
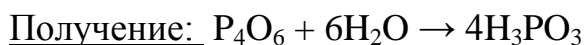


H_3PO_2 и соли восстановители.

⁺³
 H_3PO_3 – фосфористая кислота (H_2HPO_3)
 Слабая кислота, восстановитель: ст.ок. = +3, вал. = 5



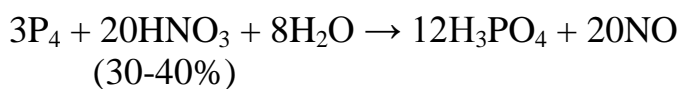
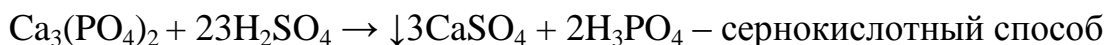
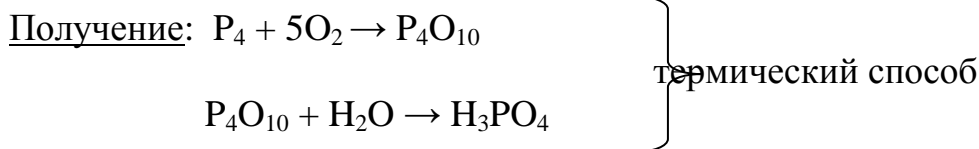
Соли фосфиты (гидрофосфиты);



⁺⁵
 H_3PO_4 – ортофосфорная кислота
 (ТВ)



Труднорастворимые фосфаты \rightarrow ($\rightarrow \text{H}_2\text{O}$) \rightarrow фосфатирование, не взаимодействуют с металлами до водорода.



Три вида солей ортофосфорной кислоты: хорошо растворимы только соли щелочных металлов.

Применение:

суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,

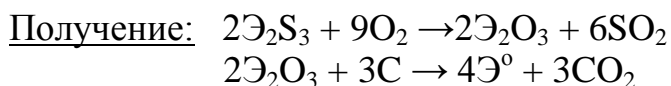
преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

аммофос - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,

фосфоритная мука – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др. удобрения.

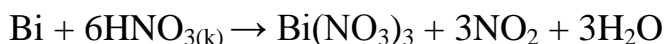
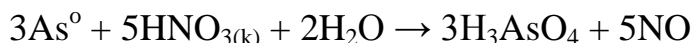
6.4. Мышьяк, сурьма, висмут.

Минералы: FeAsS арсенопирит, As_2S_3 аурипигмент, Sb_2S_3 антимоний, Bi_2S_3 висмутовый блеск.

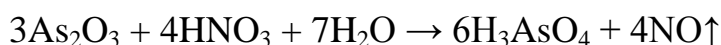
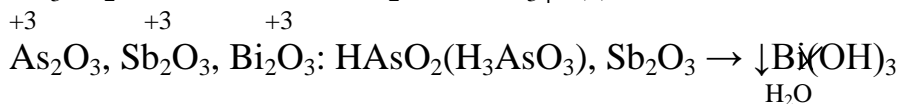


As }
Sb } полупроводники

В ряду напряжений находятся после водорода: с кислотами неокислителями не взаимодействуют.



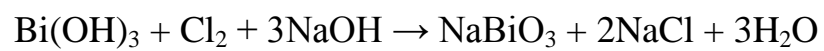
AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 - $\Delta G^0 > 0$, поэтому:



$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – труднораствор. соединения.



Bi_2O_5 – сильный окислитель (висмутаты)



Галогениды гидролизуются с образованием оксосолей.

ЛЕКЦИЯ №8

III группа главная подгруппа

			r _{атм} , нм	φ ^o	E _и , эВ
Не металл	B	2s ² 2p ¹	0.09	-1,79	8.3
Амфот. металл	Al	3s ² 3p ¹ 3d ⁰	0.14	-2,33	6.0
амфот. металл	Ga	4s ² 4p ¹ 4d ⁰	0.14	-1,22	6.0
Слабо амфот. металл	In	5s ² 5p ¹ 5d ⁰	0.17	-0,34	5.8
металл	Tl	6s ² 6p ¹ 6d ¹⁰	0.17	-0,34	6.1

8.1. Бор и его соединения.

Кларк 3 · 10⁻⁴%

Бура Na₂B₄O₇ · 10H₂O, ксерамзит Na₂B₄O₇ · 4H₂O, подземные воды.

Получение: Na₂B₄O₇ + H₂SO₄ + H₂O → Na₂SO₄ + 4H₃BO₃↓
t^o

2H₃BO₃ → B₂O₃ + 3H₂O↑
t^o

B₂O₃ + 3Mg → 3MgO + 2B (желтый)

Бор черный: путем электроплавания бора и помола (t_{гк} = 2300°C)

Особо чистый: BJ₃ → B + J₂

2B + 3F₂ → 2BF₃
t_{комн}
1200°C

2B + 3H₂O_(г) → B₂O₃ + 3H₂↑ НГ не взаимодействуют с бором
400°C

4B + 3O₂ → 2B₂O₃

(S, Γ₂)

B + 3HNO₃ → H₃BO₃ + 3NO₂
t^o

2B + 3H₂SO₄ → 2H₃BO₃ + 3SO₂
t^o

B + HNO₃ + 4HF → HBF₄ + NO + 2H₂O
t^o

4B + 4KOH + 3O₂ → 4KBO₂ + 2H₂O↑

Бориды (бертеллиды): MgB_2 , Cr_4B , Cr_2B , CrB и др.

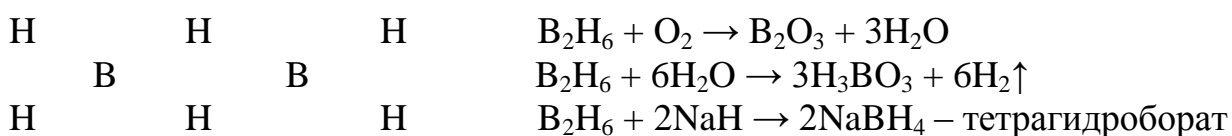
Бориды переходных металлов – твердые, тугоплавкие, хим. инертны.

Бориды S – металлов разл. кислотами.

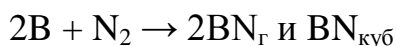
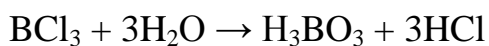
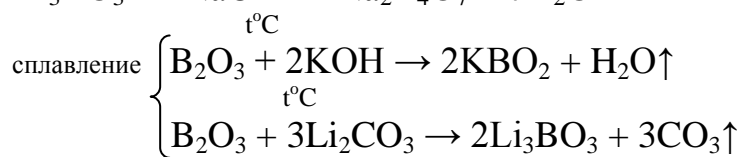
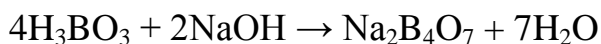
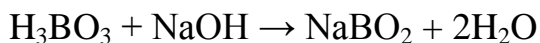
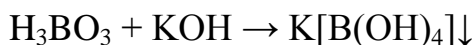
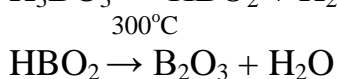
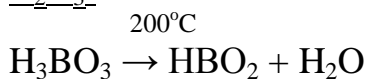
Ст.ок. +1,+3 $\rightarrow sp^2, sp^3, BF_3, BCl_3, BF_4^-, BH_4^-$

Яды!!! Бораны: B_2H_6, B_4H_{10} (BH_3 – не существует)

B_2H_6 : сильный восстановитель

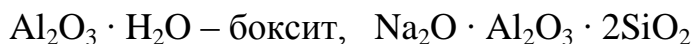


B_2O_3 :

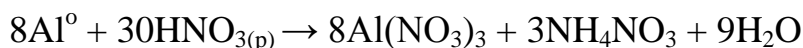
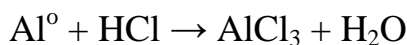
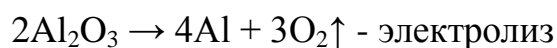
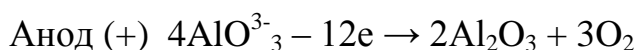
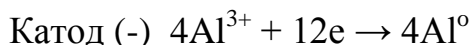
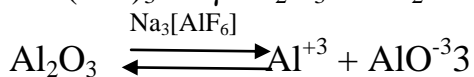
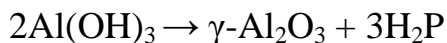
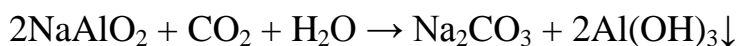


8.2. Алюминий и его соединения.

3-ий по распространенности элемент, 1-ый металл по распространенности
Кларк – 8,8%



$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – каолин, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд (глинозем), рубин, сапфир.



В конц. HNO_3 и H_2SO_4 Al пассивируется.



Схема применения Al^0 и его соединений.

Применение: $(\text{AlH}_3)_x$, LiAlH_4 , сплавы для авиации и космонавтики, алюмотерапия, строительство.

8.3. Галлий, индий, таллий.

Ga, In, Tl – редкие и рассеянные элементы, нет месторождений.

Ga был предсказан Д.И.Менделеевым

	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$	$\varphi^0, \text{В}$
Ga	27°C	2237°C	-0.54
In	158°C		-0.34
Tl			-0.34

Металлы средней активности, взаимодействуют при нагревании с O_2 , F_2 , S и др.

ЛЕКЦИЯ № 9

Химические свойства S-элементов

9.1. Щелочные металлы.

		$r_{ат}, \text{нм}$	J, В	Э.О.	$\phi^{\circ}, \text{В}$
Li	$2s^1$	0.16	5.4	1.0	-3.05
Na	$3s^1$	0.19	5.1	0.9	-2.7
K	$4s^1$	0.24	4.3	0.8	-2.9
Rb	$5s^1$	0.25	4.2	0.8	-2.9
Cs	$6s^1$	0.27	3.9	0.7	-2.9
Fr	$7s^1$	0.28			

Ст.ок. = 0, +1. Na – 2.6%, K – 2.4%

NaCl – галит, KCl – сильвин, KCl · NaCl – сильвинит, KCl · MgCl₂ · 6H₂O – карналлит, Na₂SO₄ · 10H₂O – мирабилит.

Li, Rb, Cs – редкие металлы.

Fr – радиоактивен.

Получение металлов:

Li⁰ Li (эвтектики с NaCl, NaBr, CaCl₂) электролиз Li⁰

Na⁰ 1). NaCl (эвтектики с KCl, NaF, CaCl₂) электролиз Na⁰
Fe, 600°C

$2\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{эл-3}} \text{Cl}_2$ (на графите)

2). NaOH $\xrightarrow{\text{эл-3}}$ Na⁰ (на железном электроде)

K⁰ 1). электролиз смеси KCl и NaCl, вакуумная разгонка;

2). $6\text{KCl} + 2\text{Al} + 4\text{CaO} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \uparrow 6\text{K}$

$4\text{KCl} + \text{Si} + 4\text{CaO} \rightarrow 2\text{CaCl}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Хранение в керосине или в вазелиновом масле,

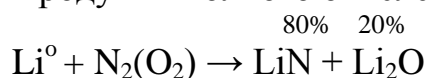
$2\text{Na}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ (разбрызгивание).

$2\text{K} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2$

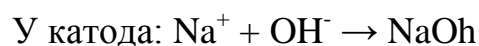
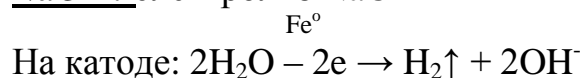
$8\text{Na}^0 + 10\text{HNO}_{3(k)} \rightarrow 8\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$8\text{K}^0 + 5\text{H}_2\text{SO}_{4(k)} \rightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

Продукты полного окисления в воздухе:

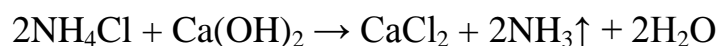
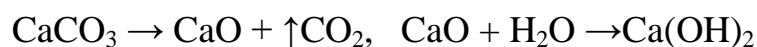
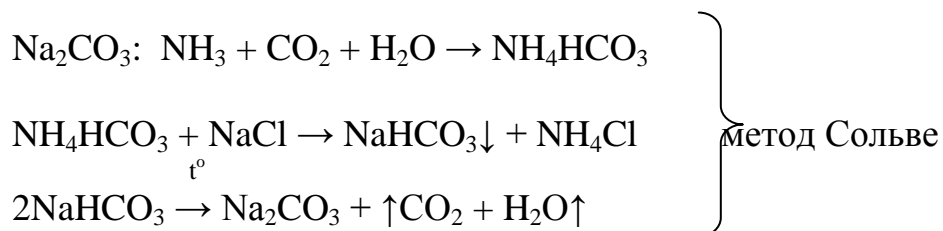


NaOH: электролиз NaCl



Фирма «Байер» получает Cl₂ на 30% дешевле. Технология получения Cl₂ на ртутном катоде в развитых странах не используется.

Щелочи взаимодействуют со стеклом, фарфором, платиной.



Применение:

(K⁰) Na⁰ – теплоноситель в атомных реакторах, восстановитель при получении

Ti, Zr, Ta, Nb и др.

Li – добавка в сплавы для космической техники,

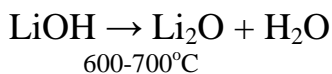
Cs – топливо для МГД генераторов,

NaOH, NaNO₃, KO₂, NaO₂

K⁺, Na⁺ - элементы (ионы) жизни

Li⁰: схож с Mg⁰

LiF, Li₂CO₃, Li₃PO₄ – малорастворимы
t⁰



Остальные гидроксиды устойчивы > 1000°C.

Li⁺ - радиус ___ нм, поляризующее действие: Li₃N при окислении в воздухе.

9.2. Элементы II группы главной подгруппы.

3BeO · Al₂O₃ · 6SiO₂ – берилл (изумруд, аквамарин),

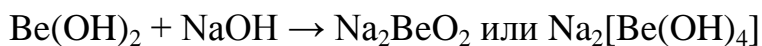
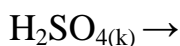
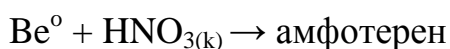
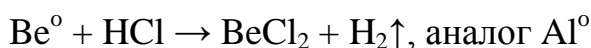
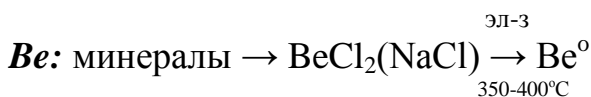
Кларк Mg = 2.4%? 2MgO · SiO₂ – оливин, MgO · Al₂O₃, MgCO₃,

MgCl₂ · KCl · 6H₂O – карналлит, CaMg(CO₃)₂ – доломит

o

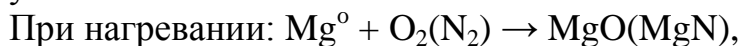
		r _{атм, нм}	J, эВ	φ ⁰ , В	
↓ Металлы	Be амф.	2s ²	0.13	9.3	-1.9
	Mg	3s ²	0.16	7.7	-2.4
	Ca	4s ²	0.20	6.1	-2.9
	Sr	5s ²	0.22	5.7	-2.9
	Ba	6s ²	0.22	5.2	-2.9
	Ra	7s ²	0.24	5.3	-2.9

Металлы

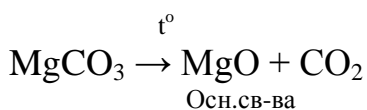
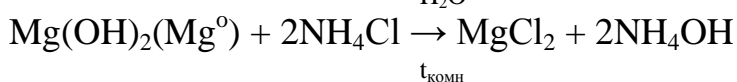
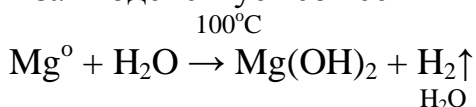


Be(OH)₂ – слабое основание, в воде труднорастворим, соли гидролизуются по катиону. Металл и соли ядовиты. Эверест «Химия бериллия».

Mg: получают электролизом расплава карналлита (MgCl₂ · KCl). На воздухе устойчив.



Взаимодействует со всеми кислотами, но пассивируется конц. HNO_3 и H_2SO_4



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – малорастворим.

Осн.св-ва

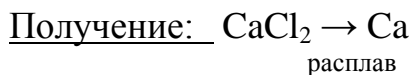
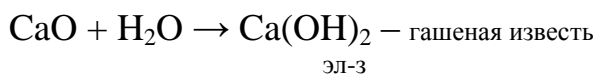
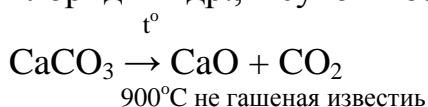
Известно много солей, но комплексные соединения не устойчивы.

Применение:

легкие сплавы, магниттермия, пиротехника, MgO –керамические материалы, тальк, асбест запрещен во всех цивилизованных странах.

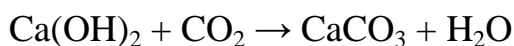
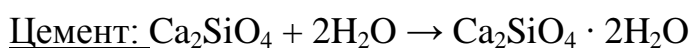
Ca , Sr , Ba – химически активны, щелочно-земельные металлы.

Комплексные соединения не образуют, образуют гидриды, нитриды, хлориды и др., в сухом воздухе покрыты защитной пленкой.



Применение: кальцийтермия (U , Pu , Zr , La , Y и др.), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaFr – монокристаллы, газопоглотители, раскислители.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильное основание: 1,4г/1л при 20°C.



Ca^{2+} , Mg^{2+} - определяют жесткость воды.

ЛЕКЦИЯ № 10

Переходные элементы

d,f – элементы между s и p- элементами. Различные виды периодической системы.

10.1. Общая характеристика d – элементов.

Свойства d-элементов:

- 1). декада d – элементов, Sc – первый d- элемент, Sc, Y, La – d^1 , Mn, Tc, Re – d^5 , Zn, Cd, Hg – d^{10} ;
- 2). все d- элементы металлы, 2 типа электронов, делокализованные и в d – d ковалентных связях (Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Mn, Tc, Re).
Исключение: Zn, Cd, Hg;
- 3). сильные восстановители: Sc, Y, La
Слабые восстановители: благородные металлы;
- 4). переменная валентность, отсюда широкие пределы изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств;
- 5). устойчивость в высших степенях окисления в подгруппах усиливается в отличие от главных подгрупп: Cr^{3+} , Mo^{4+} , W^{6+} ;
- 6). связь меняется от ионной Mn^{2+} к ковалентной MnO_4 ; $Mn(OH) \rightarrow HMnO_4$;
Усиливаются окислительные и ослабевают восстановительные;
- 7). характерны бертоллиды: если MgO, CaO, то Ti_2O , Ti_5O_4 , TiO, Ti_2O_3 , Ti_5O_9 , $Ti_{10}O_{19}$, TiO_{2-x} . Оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды;
- 8). d- элементы образуют комплексные соединения за счет участия d – орбиталей;
- 9). образование кластеров: Cl-Hg-Hg-Cl, $Cr_2Cl_{12} \equiv [Cr_2Cl_9]Cl_3$;
- 10). катализаторы: Pt, Pd, Ni, Co, Cu и др.;
- 11). самородное состояние: Au^0 , Pt^0 , Ag^0 , Hg^0 , Cu^0 и др.
- 12). руды: оксиды, карбонаты, сульфиды, силикаты, фосфаты;
- 13). вскрытие руд: F_2 , Cl_2 , HNO_3 , NaOH, обжиг.

10.2. Подгруппа скандия.

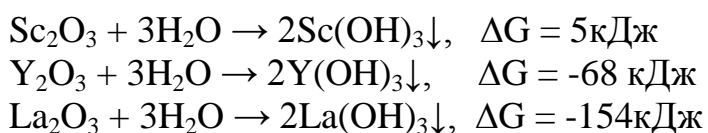
Sc + Y + La = 10^{-4} - $10^{-3}\%$, Ac – радиоактивен – примеси в 250 минералах.

Получение → магний – и кальцийтермия.

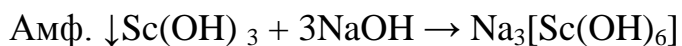
		$r_{ат, нм}$	J, эВ	$\varphi^0, В$
Sc	$4s^2 3d^1$	0.16	6.6	-2.08
LY	$5s^2 4d^1$	0.18	6.2	-2.37
La	$6s^2 5d^1$	0.19	5.6	-2.52

Металлы – восстановители, близки к Mg^0 .

La^0 – пирофорен, ст.ок. = +3



Y и La – не амфотерны



Y(OH)₃ и La(OH)₃ – не амфотерны.

Применение: Sc₂O₃ – добавка в керамики, Sc⁰ и Y⁰ – добавки в стали (СФТИ), Y₂O₃ – добавки в AlN, люминоворы.

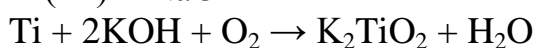
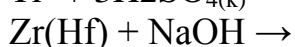
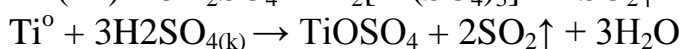
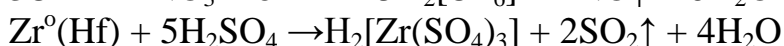
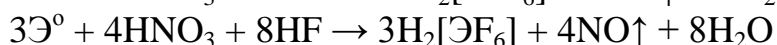
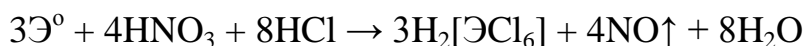
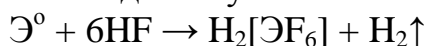
10.3. Подгруппа титана.

TiO₂ – рутил, FeTiO₃ – ильменит, CaTiO₃ – перовский

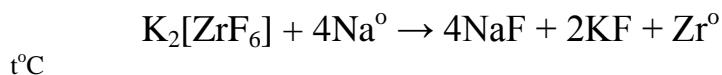
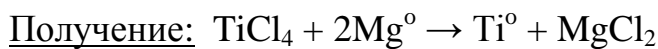
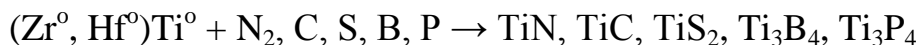
ZrO₂ – бадделит, ZrSiO₄ – циркон

			r _{ат, нм}	J, эВ	φ°, В
10-ый по распр. (0,41%)	Ti	4s ² 3d ²	0.15	6.8	1.6
2·10 ⁻² %	Zr	5s ² 4d ²	0.16	6.8	1.5
4·10 ⁻⁴ % примесь	Hf	6s ² 4d ²	0.16	7.5	1.6
радиоактивен	Rf	7s ² 6d ²	-	-	-

Лантаноидное сжатие, разделение Zr и Hf. Ti, Zr, Hf – в ряду напряжения рядом с Al⁰ – активные металлы. С отдельными кислотами не взаимодействуют:

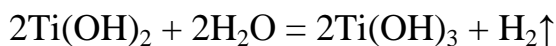


Ti, Zr, Hf – порошки пирофорны!!!!

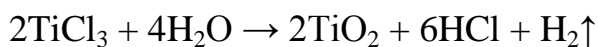
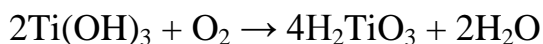


$\text{ЭJ4} \rightarrow \text{Э} + 2\text{J}_2$ – получение особо чистых металлов.

	CO_4
Ti	2,3,4
Zr	2,3,4
Hf	2,3,4



TiO, TiS, TiCl₂



Для Zr и Hf известны соединения только в ст.ок. +3

TiCl₄ – жидкость

Э^{4+} - не окислители.

Применение: Ti⁰ – сплавы в медицине, авиация и космонавтика, титановая броня, горюч и активен.

Zr⁰ – трубки для твелов, Hf – поглотитель нейтронов.

TiO₂ – пигмент

TiC – сверхтвердый материал

ZrO₂ – фианиты

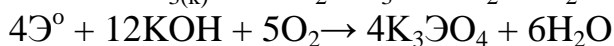
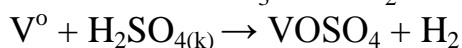
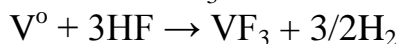
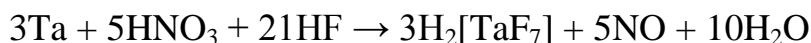
ЛЕКЦИЯ № 11

Подгруппа ванадия.

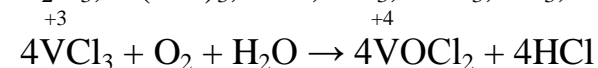
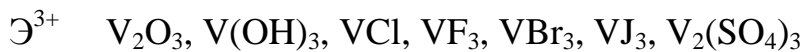
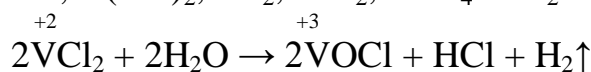
		ρ , г/см ³		$r_{ат}$, нм	J , эВ	$t_{пл}/t_{кип}$, °C	J , эВ
$1,5 \cdot 10^{-2}\%$ рассеян	V	6.0	$4s^2 3d^3$	0.13	6.7	1900/3400	-1.18
$1 \cdot 10^{-3}\%$	Nb	8.6	$5s^1 4d^4$	0.15	6.9	2470/4760	-1.10
$2 \cdot 10^{-4}\%$	Ta	16.6	$6s^2 5d^3$	0.15	7.6	3015/5500	-0.81

11.1. Лантаноидное сжатие. №105

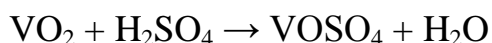
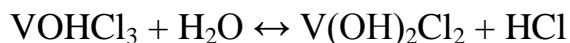
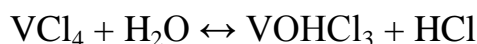
По восстановительным свойствам превосходят цинк.
Nb, Ta устойчивы к действию отдельных кислот, устойчивы к действию царской водки, но растворяются в:



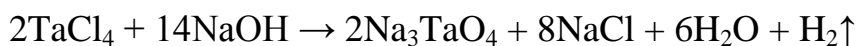
Расплав

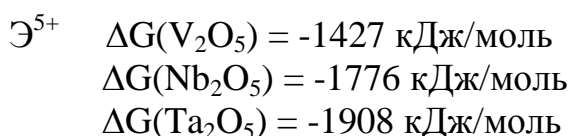


NaVO₂ – только для V.



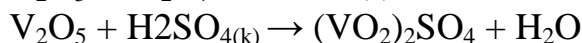
NbO₂, TaO₂ – восстановители



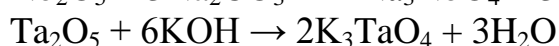
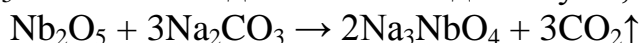


V_2O_5 – кислотный оксид, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, поливанадаты



Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с водой не взаимодействуют, но сплавляются с:



Применение: V^0 – добавка в сталь (FeV), Nb^0 – сверхпроводник при 2ОК, Ta^0 – в медицине, NbC, TaC – в режущем инструменте, пиропатроны.

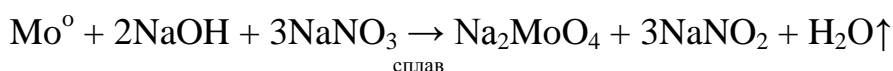
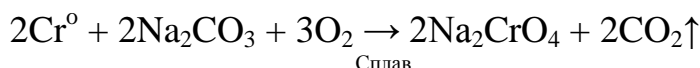
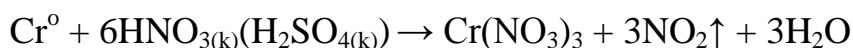
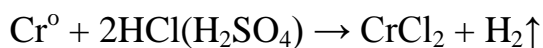
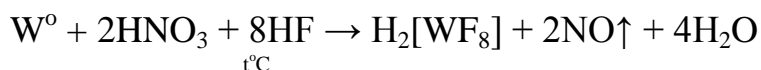
11.2. Подгруппа хрома.

$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ – хромит, MoS_2 – молибденит, CaMoO_4 – повелит, CaWO_4 – шеелит, FeWO_4 – вольфрамит.

			$r_{\text{ат}}, \text{нм}$	$J, \text{эВ}$	$t_{\text{пл}}/t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$\varphi^\circ, \text{ В}$
0,02%	Cr	$4s^1 3d^5$	0.13	6.8	1890/3390	7.2	-0.74
$10^{-4}\%$	Mo	$5s^1 4d^5$	0.14	7.1	2620/4800	10.2	-0.20
$10^{-4}\%$	W	$6s^2 5d^4$	0.14	8.0	3380/5900	19.3	-0.15

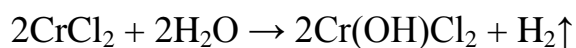
Rf (106) – радиоактивен. Лантаноидное сжатие.

Проскок $e \rightarrow d^5$. Уменьшение восстановительных свойств. Устойчивы на воздухе. W растворяется только в:



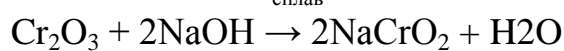
Cr 0,+2,+3,+4,+5,+6 CrO, Cr(OH)₃, CrF₃, CrSO₄, [Cr(NH₃)₆]Cl₂

Mo 0,+4,+6

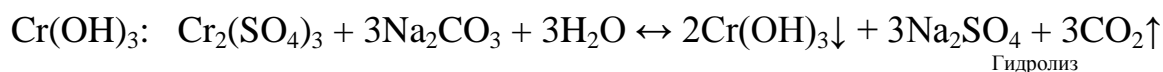
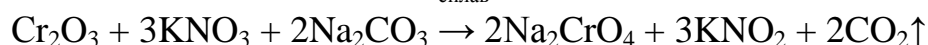


Cr^{3+} аналог Al^{3+}

W 0,+4,+6

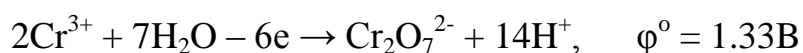
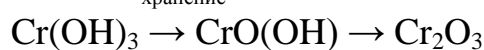


сплав
Метахромат
сплав

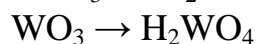
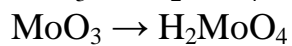
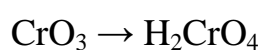
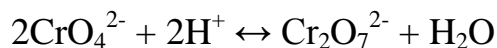
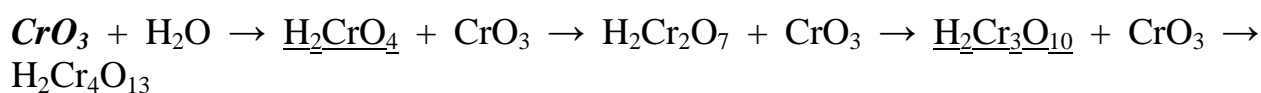


хранение

Гидролиз



} амфотерность



} ↓ кислотные свойства ослабевают

Применение: Cr, V, Mo – добавки в стали,

WC + CO – победит

W – Ni – Fe – ВНЖ

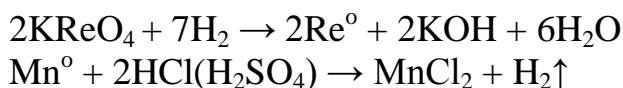
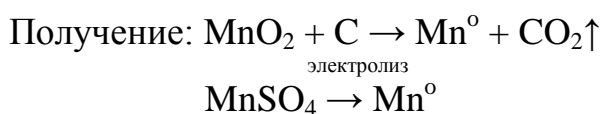
MoS₂, WS₂ – твердые смазки, хромовая смесь

ЛЕКЦИЯ № 12

Подгруппа марганца

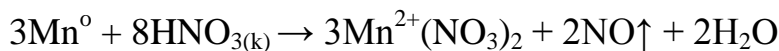
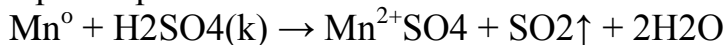
MnO₂ – пиролюзит, MgCO₃ – розохрозит, Re₂O₇ – курилы!

		$\rho, \text{г/см}^3$		$r_{\text{амп}}^{\text{НМ}}$	$J, \text{эВ}$	$t_{\text{кит}}/t_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\varphi, \text{ } ^\circ\text{В}$
14 место	Mn	7.4	4s23d5	0.13	4.4	1244/2120	-1.18
Радиоакт.	Tc	11.5	5s24d5	0.14	7.3	2200/4600	0.47
Есть месторожд.	Re	21.0	6s25d5	0.14	7.9	3180/5640	0.37
Ядерный синтез борит	Br						

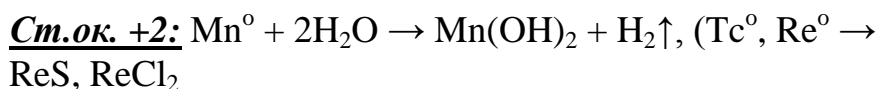
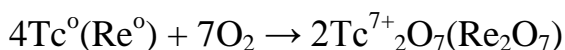
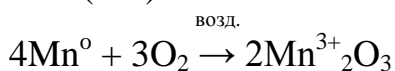
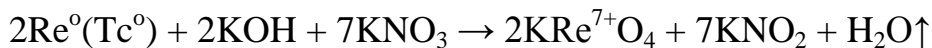


При комнатной температуре Mn, Tc, Re не взаимодействуют с кислотами-окислителями.

При нагревании:



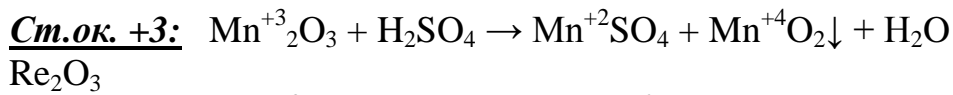
С растворами щелочей все металлы не взаимодействуют, а с расплавами:



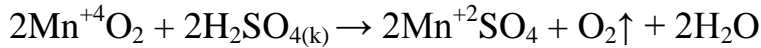
MnS, MnF₄, MnCl₂, MnBr, MnJ, с водородом реакции нет!!!!

MnO – основные свойства, слабый восстановитель.



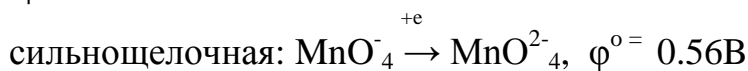
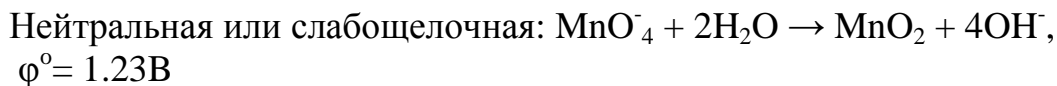
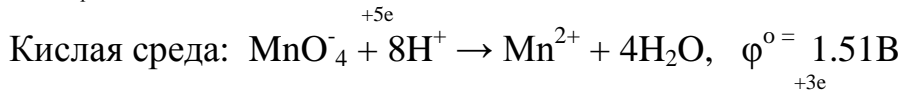
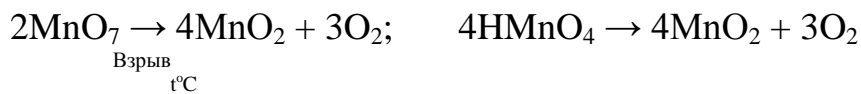
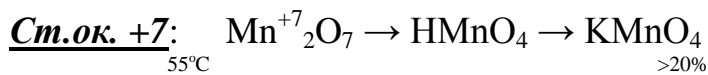
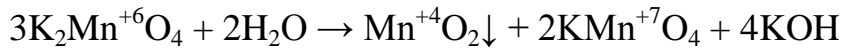
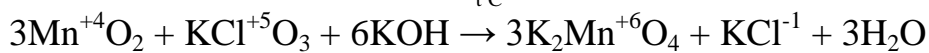
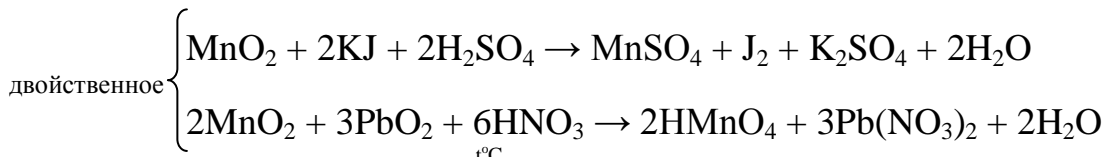


Ст.ок. +4: MnO_2 – пиролюзит, MnF_4 – единственное.



$\text{ReO}_2, \text{TcO}_2, \text{ReF}_4$

Ст.ок. +6:



$\text{HMnO}_4 \rightarrow \text{HTcO}_4 \rightarrow \text{HReO}_4$ устойчивость растет, сила кислот ослабевает

Применение: Mn^0 – добавка в стали, $\text{Mn} - \text{Al}$ – постоянные магниты, $\text{Mn} - \text{Cu} - \text{Ni}$ – нагреватели, Re_2O_7 – резисторы и катализаторы, перманганатометрия.

ЛЕКЦИЯ № 13

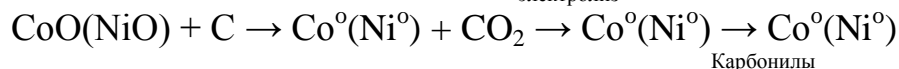
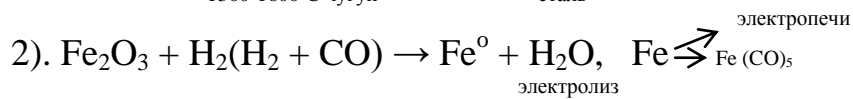
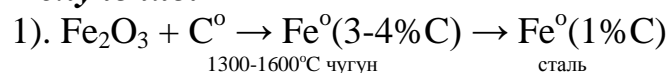
Семейство железа

			$r_{ат}, \text{нм}$	$J, \text{В}$	ΔO	$\rho, \text{г/см}^3$	$T_{пл}/T_{кип}$ $^{\circ}\text{C}$	$\phi^{\circ}, \text{В}$
4-ый о распротр. кларк 4,7%	Fe	$4s^2 3d^6$	0.13	7.9	1.64	7.9	1539/2872	-0.44
$4 \cdot 10^{-3}\%$	Co	$4s^2 3d^7$	0.13	7.3	1.70	8.9	1494/2957	-0.28
$8 \cdot 10^{-3}\%$	Ni	$4s^2 3d^8$	0.14	8.5	1.75	8.9	1455/2897	-0.25

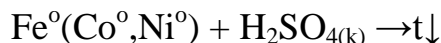
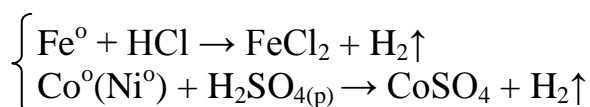
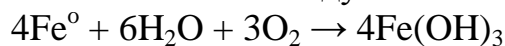
Fe_2O_3 – гемтит, $\text{FeO}(\text{OH})$ – гетит, Fe_3O_4 – магнетит, FeS_2 - пирит,
 FeCO_3 – сидерит и др.

CoAsS – кобальтин, NiAsS – никелин, FeNiS – петландит.

Получение:

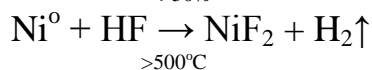
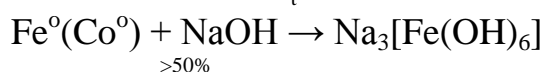


Устойчивость в воздухе:



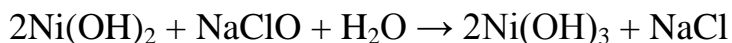
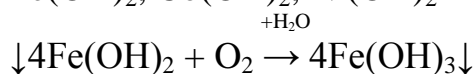
Устойчивость к щелочам:

$\text{Fe}^{\circ}, \text{Co}^{\circ}, \text{Ni}^{\circ}$ – устойчивы

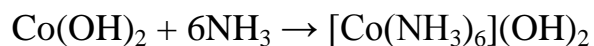
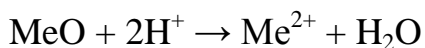


Ст.ок.: Fe - +2+6, Ni - +2.....+4
Co - +2.....+5

Ст.ок. +2: FeO, CoO, NiO – с водой и щелочами не взаимодействуют.

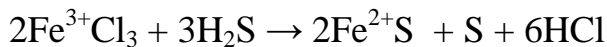
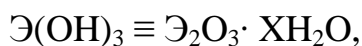
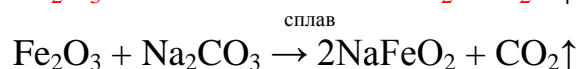
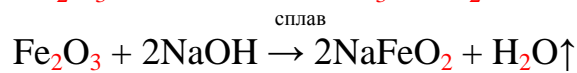


Взаимодействуют с кислотами:



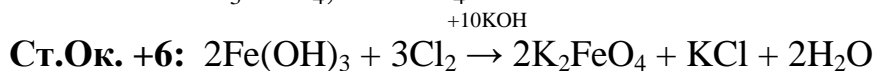
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – турнбулева синь

$\downarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – берлинская лазурь



Ст.ок. +4: $\text{Na}_2\text{FeO}_3, \text{K}_2\text{CoO}_3, \text{K}_2\text{NiO}_3$

Ст.ок. +5: $\text{K}_3\text{CoO}_4, \text{K}_3\text{FeO}_4$



Карбонилы: $\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{Ni}(\text{CO})_4$

Применение: чугуны, сталь, нихром, постоянные магниты, никель «Ренея», пигменты.

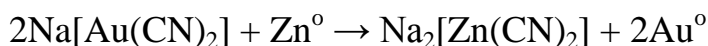
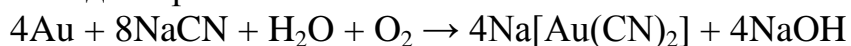
ЛЕКЦИЯ № 14

Подгруппа меди

Полиметаллические руды, CuFeS_2 – халькопирит, Cu_2S – халькозин, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – малахит, азурит.

		$r_{\text{ат.}}, \text{нм}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл}}/t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$J, \text{эВ}$	$\varphi, ^\circ\text{В}$
Cu	4s13d10	0.13	8.9	1083/2543	7.7	0.34
Ag	5s14d10	0.14	10.5	960/2167	7.6	0.80
Au	6s15d10	0.14	19.3	1063/2880	9.2	1.50

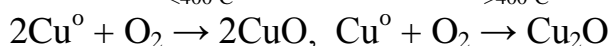
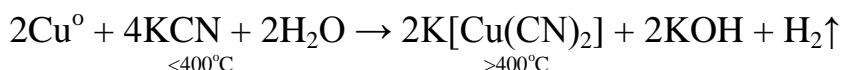
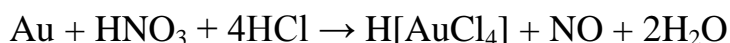
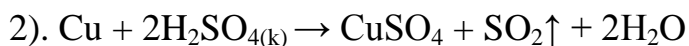
Метод Банратиона:



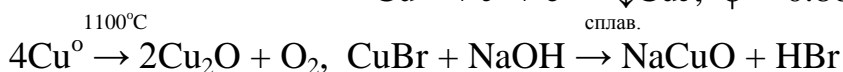
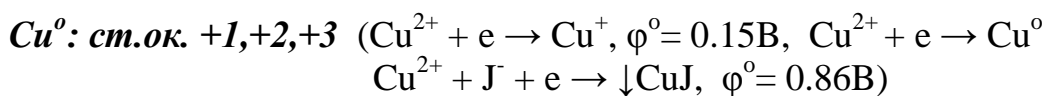
Устойчивость в воздухе: $\text{Au}^0, \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}, \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Устойчивость к кислотам:

1). с кислотами неокислителями не взаимодействуют;

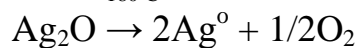
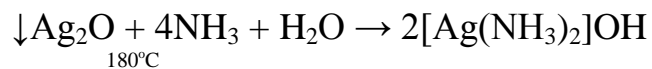
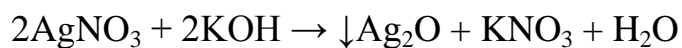


С углеродом, азотом и азотом Э⁰ не взаимодействуют!!!!!!!!!!!!1



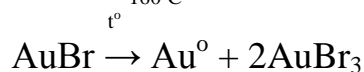
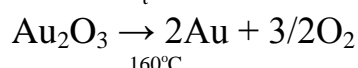
$\text{CuCl}, \text{CuBr}, \text{CuJ}, \text{CuSCN}$

Ag^0 : *ст.ок.*: +1,+2 (Ag₂O, Ag₂S, Ag₂O, AgF₂)



AgF_(P), AgCl, AgBr, AgI

Au^0 : *ст.ок.*: +3,+1 (AuCl₃, Au₂O, AuCl)



Au⁺ и Au³⁺ - окислители, исключение: [Au(CN)₄]⁻ и [Au(CN)₂]⁻

Применение: медь – провода, Cu + Zn – латунь, Cu + Sn – бронза, Cu + Ni – мельхиор, CuSO₄ · 5H₂O, Ag – электроника и радиоэлектроника, СЦС – аккумуляторы, Au – эквивалент денег, ювелирные изделия.

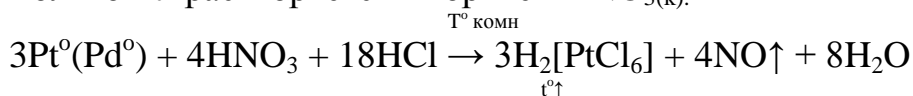
ЛЕКЦИЯ № 15

Платиновые элементы

Общее содержание – $10^{-6}\%$ - редкие элементы. Самородные металлы и сульфидные руды. Урал.

	$r_{ат}, \text{нм}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$J, \text{эВ}$	$\varphi^\circ, \text{В}$
Ru	0.13	12.4	2250	7.4	0.45
Rh	0.13	12.4	1960	7.5	0.80
Pd	0.14	12.0	1554	8.3	1.00
Os	0.14	22.5	3030	8.5	0.70
Jr	0.14	22.4	2450	9.1	1.00
Pt	0.14	21.5	1770	8.9	1.20

Только Pt^0 растворяется в горячей $\text{HNO}_{3(k)}$.



Все металлы амфотерны: сплавляются со щелочами в присутствии с окислителем.

Катализаторы: 1 объем Pd^0 поглощает 900 объемов H_2 , в основе способность образовывать соединения с переменной валентностью.

Ru^0 : ст.ок. = +3,+4,+6,+8 (RuCl_3 , RuO_2 , Me_2RuO_4 , RuO_4), комплексные соединения

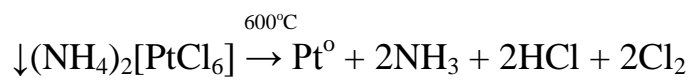
Rh^0 : ст.ок. = +3 Rh_2O_3 , $\text{Rh}(\text{OH})_3$

Pd : ст.ок. = +2,+4 PdCl_2 , $(\text{NH}_4)[\text{PdCl}_6]$,
 $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$

Os : ст.ок. = +8,+6 OsO_4 , $\text{H}_4\text{OsO}_6 \equiv \text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$, K_2OsO_4 – осмат

Pt^0 : ст.ок. = +4 PtO_2 , $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$,

Платины – химия комплексных соединений



Применение: Pt фильеры для оптического волокна и базальтового волокна, термопары, катализаторы, ювелирные изделия.