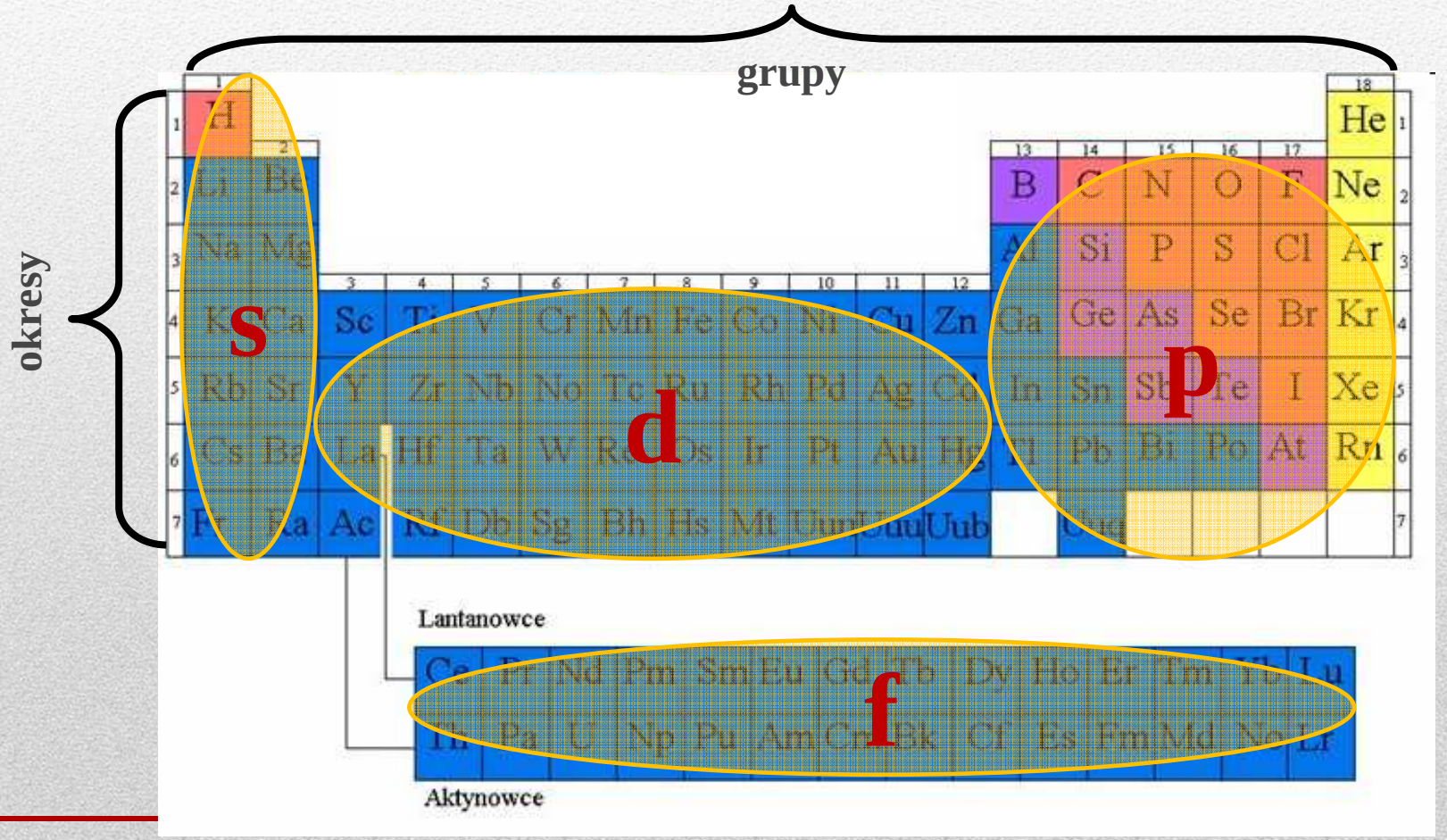
Chemia nieorganiczna

Gabriela Maniak

Układ okresowy

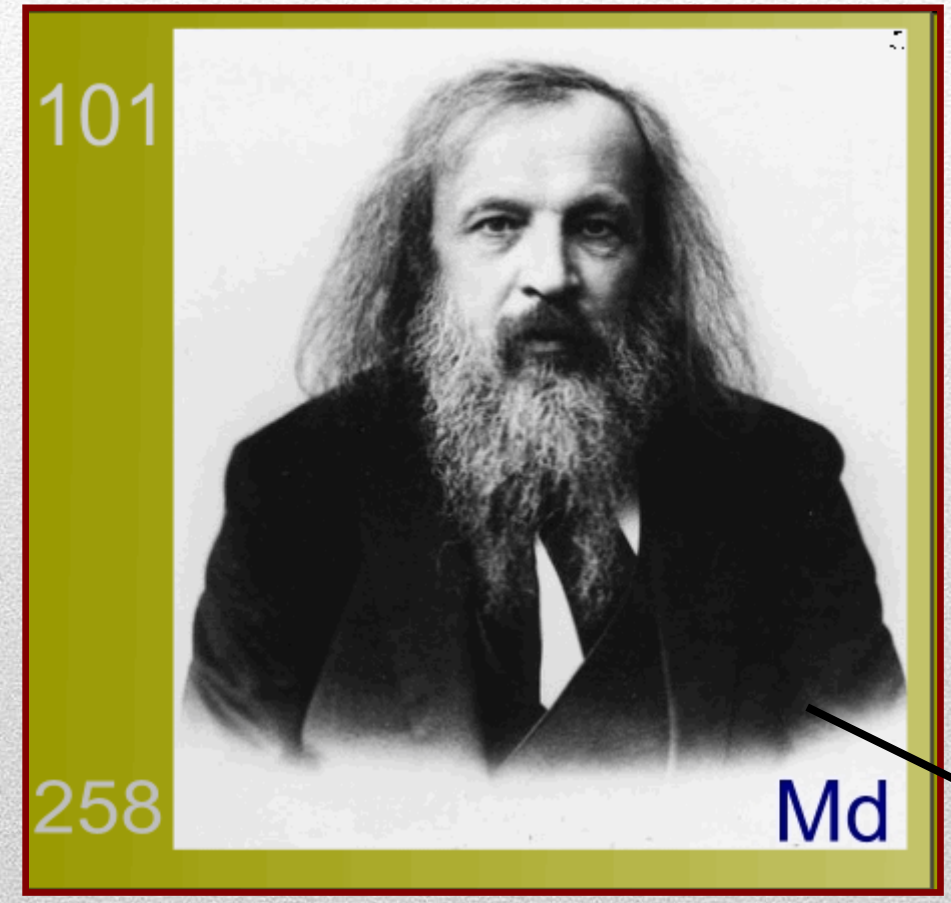
prawo okresowości

w szeregu pierwiastków uporządkowanych według rosnących wartości liczb atomowych właściwości fizyczne i chemiczne zmieniają się periodycznie



Dmitri Mendeleev (1869)

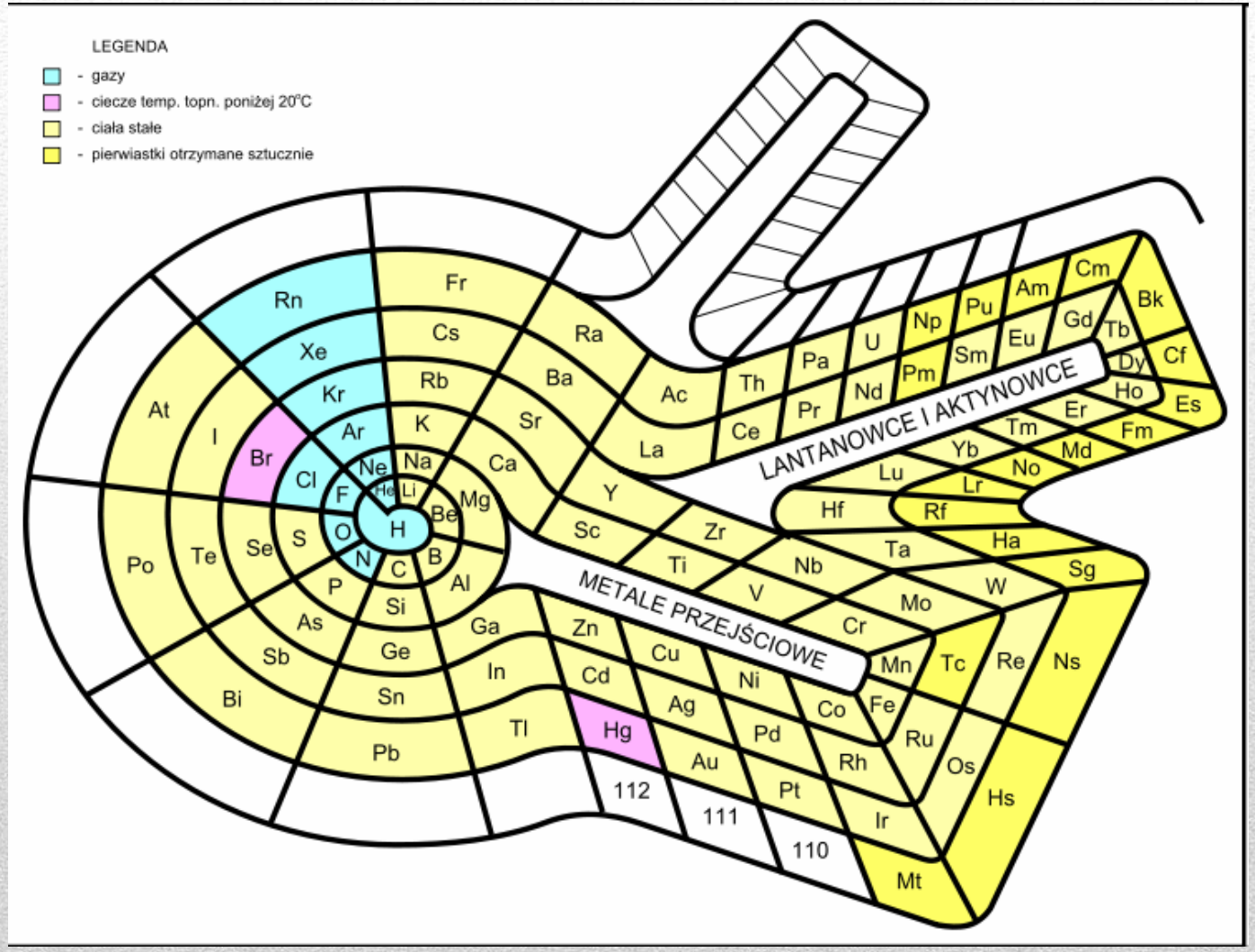
twórca pierwowzoru obecnego układu okresowego pierwiastków



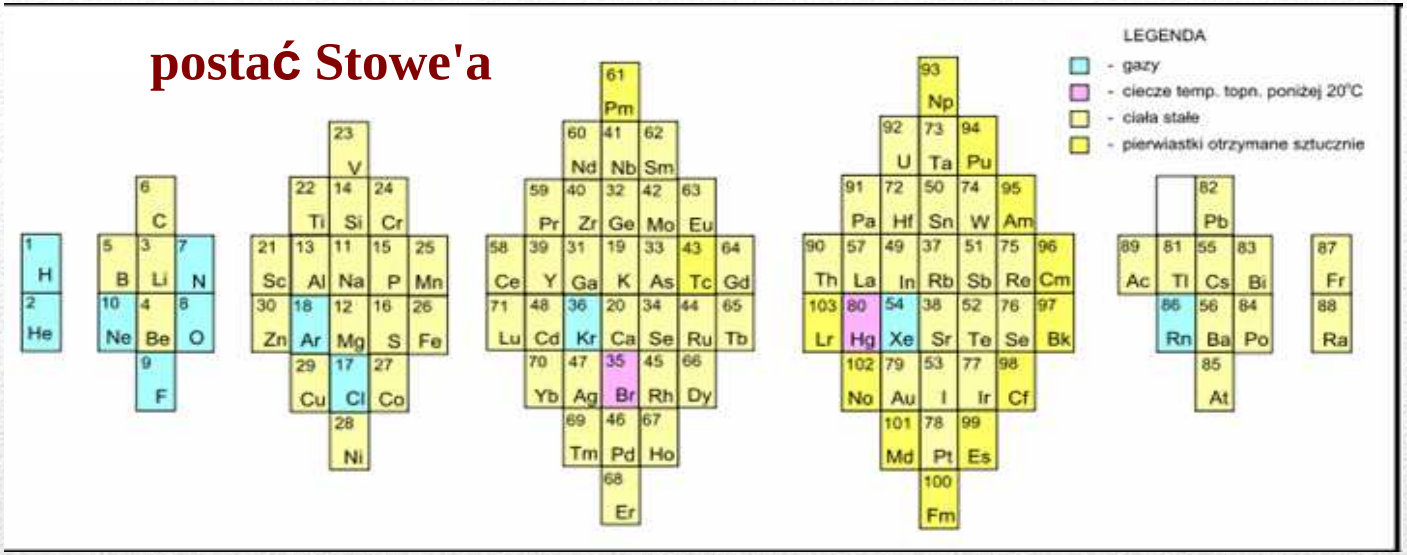
			IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
								2 He Helium 4.0026
			5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.01115	7 N Nitrogen 14.0067	8 O Oxygen 15.9994	9 F Flourine 18.9984	10 Ne Neon 20.183
			13 Al Aluminum 26.9815	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.9738	16 S Sulfur 32.064	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
28 Ni Nickel 58.71	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.37	31 Ga Gallium 69.72	32 Ge Germanium 72.59	33 As Arsenic 74.9216	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
46 Pd Palladium 106.4	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.40	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.69	51 Sb Antimony 121.75	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.9044	54 Xe Xenon 131.30
78 Pt Platinum 195.09	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.37	82 Pb Lead 207.19	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium (210)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)

64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.924	66 Dy Dysprosi 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.97
96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (254)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)

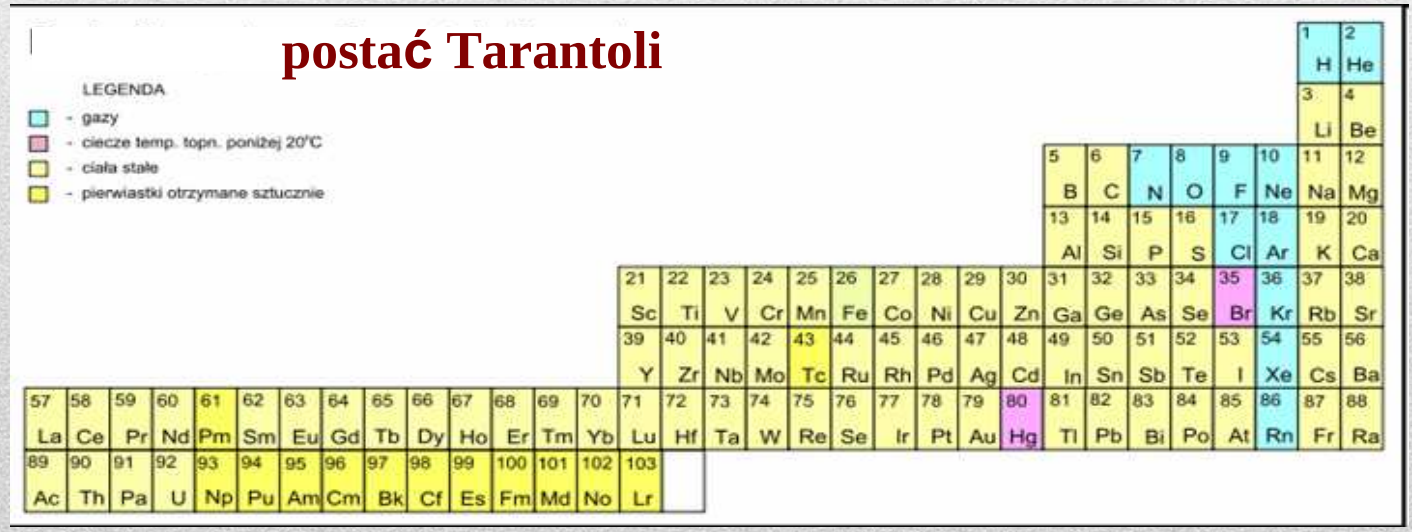
postać spiralna Benfey'a



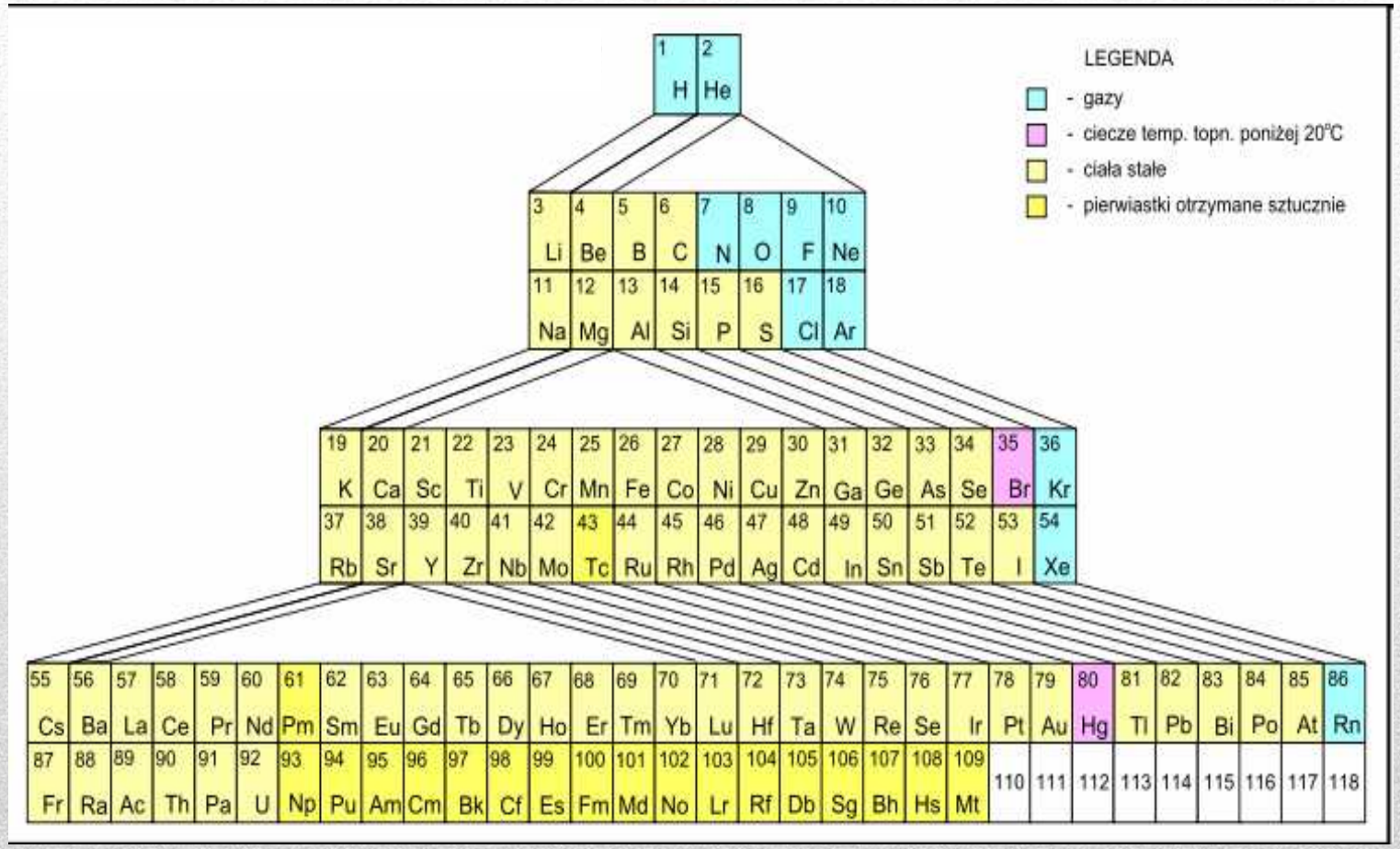
postać Stowe'a



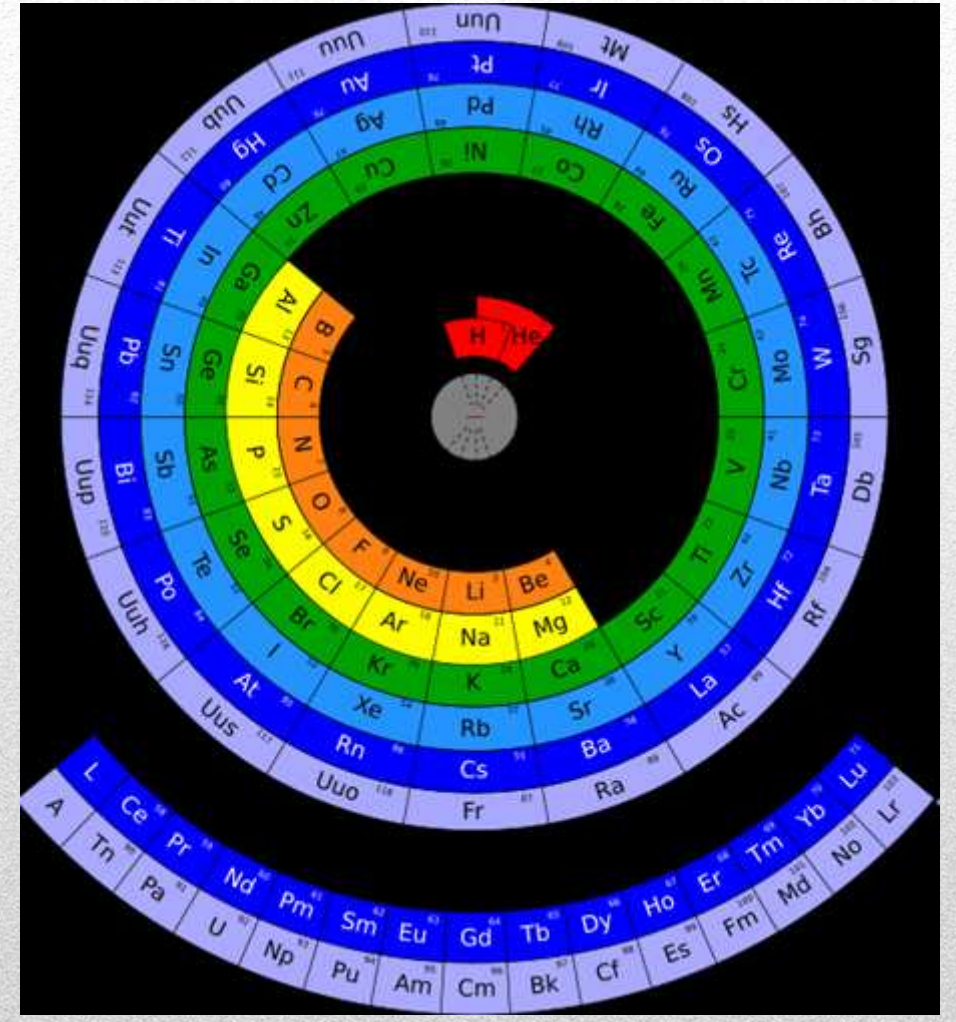
postać Tarantoli



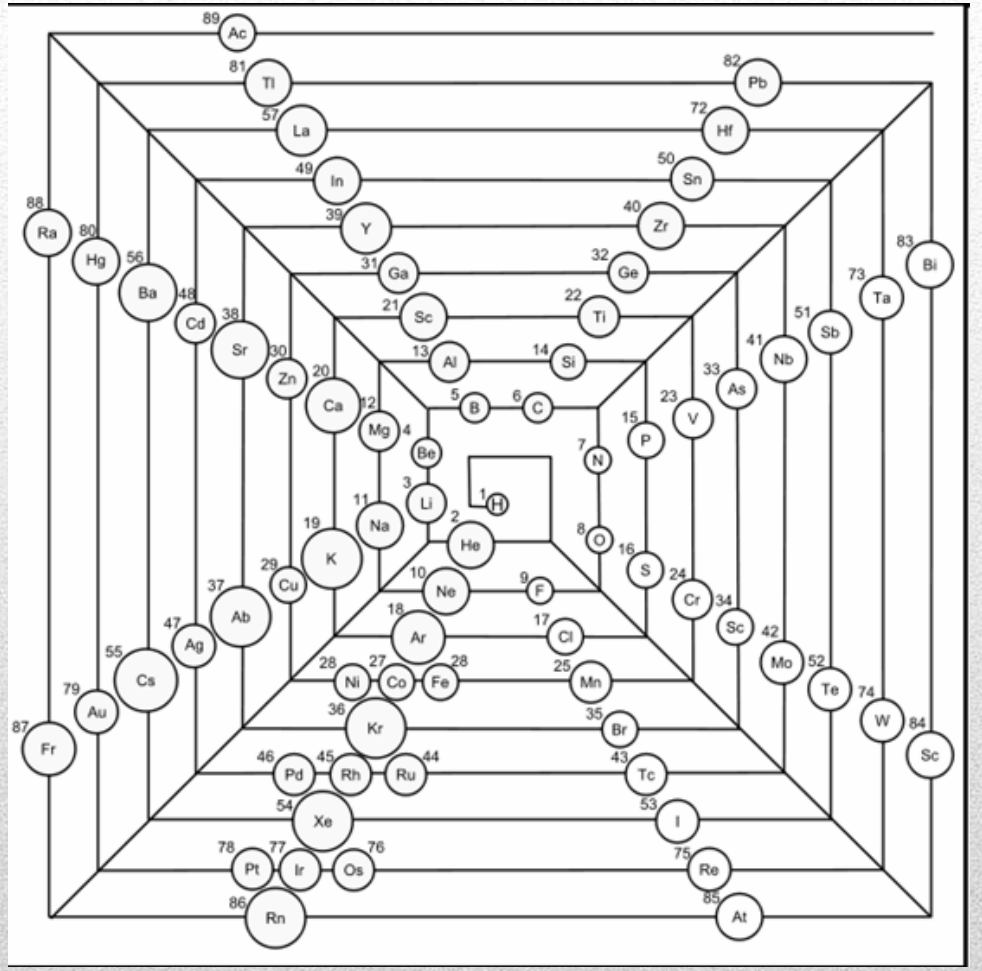
postać trójkątna
Zmaczynskiego i Bayley'a

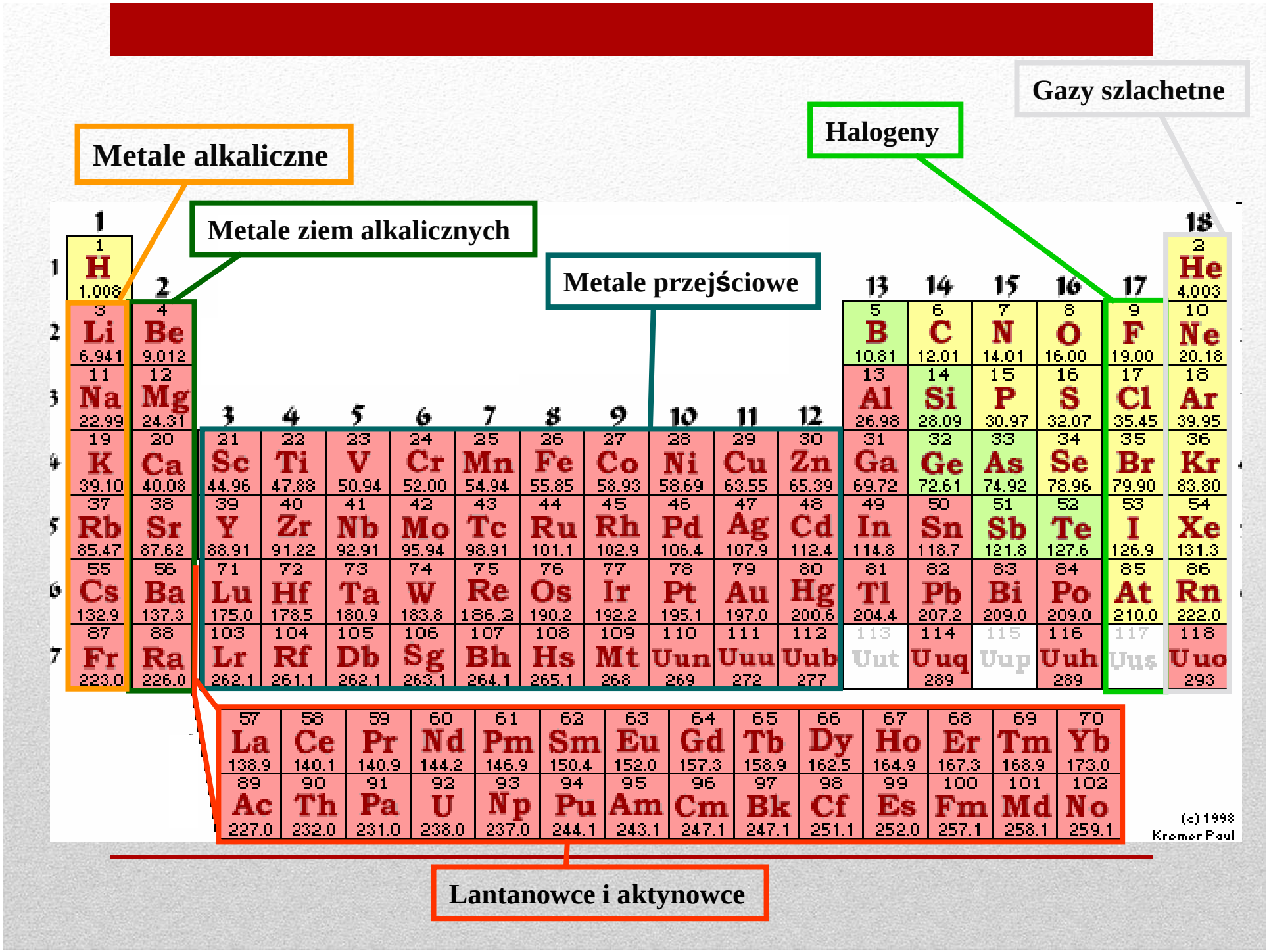


postać okrągła Mohda Abubakra z Indii



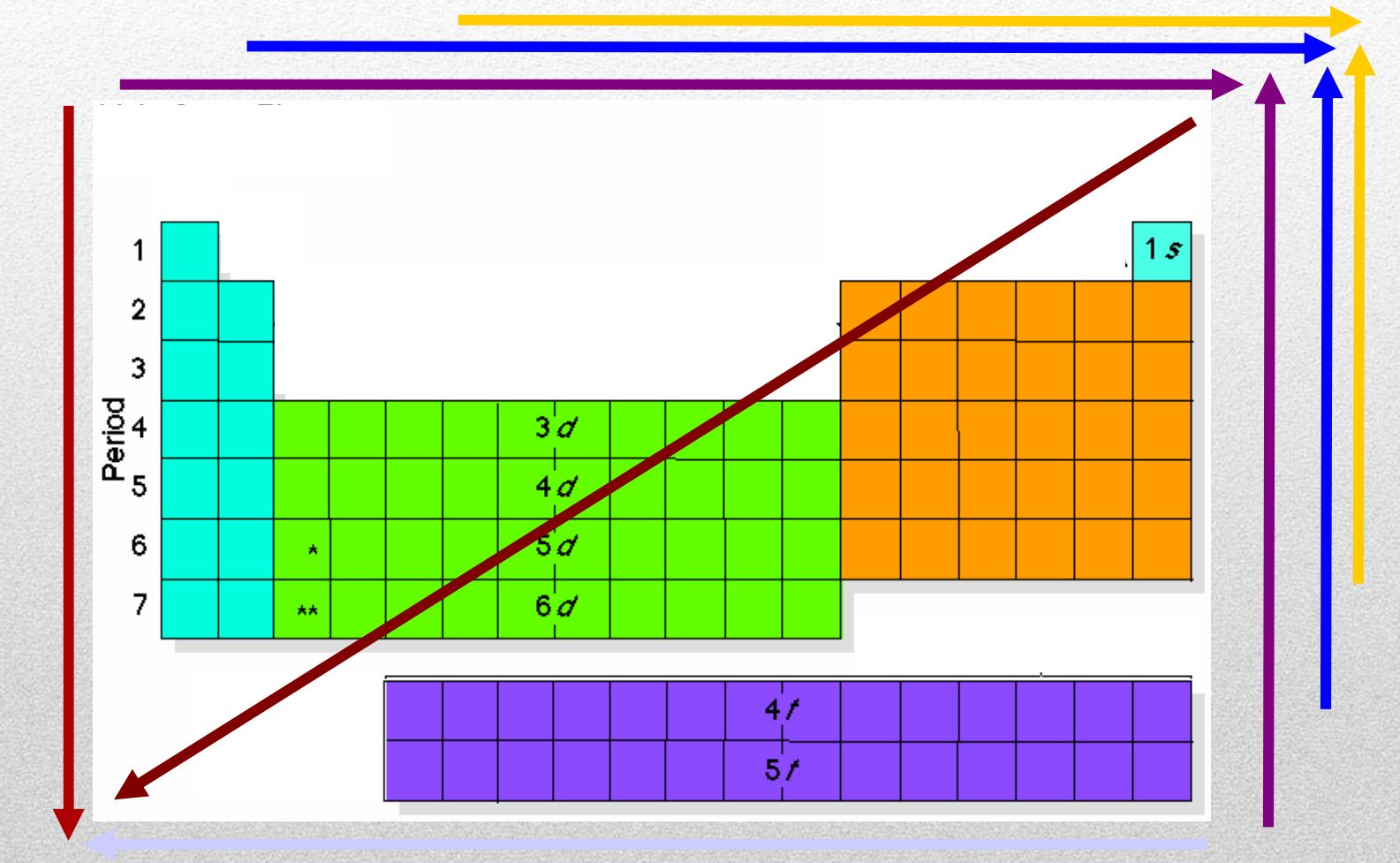
postać piramidalna




Gazy szlachetne
Halogeny
Metale alkaliczne
Metale ziem alkalicznych
Metale przejściowe
Lantanowce i aktynowce
(c) 1998 Kremer Paul

charakter metaliczny
promień atomowy

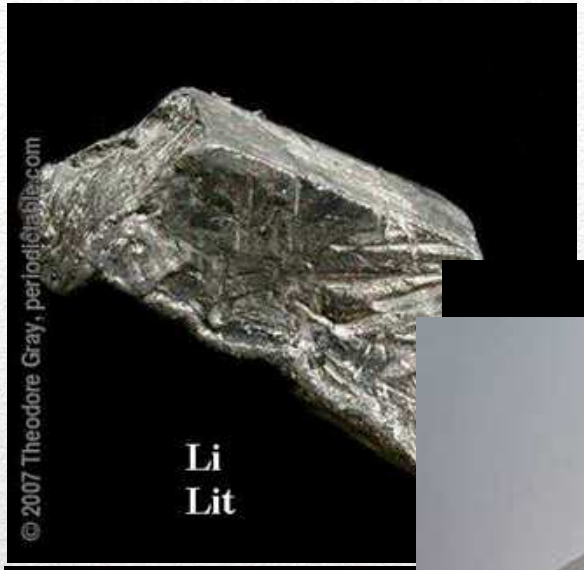
elektroujemność
energia jonizacji
powinowactwo elektronowe



Metale alkaliczne - litowce

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

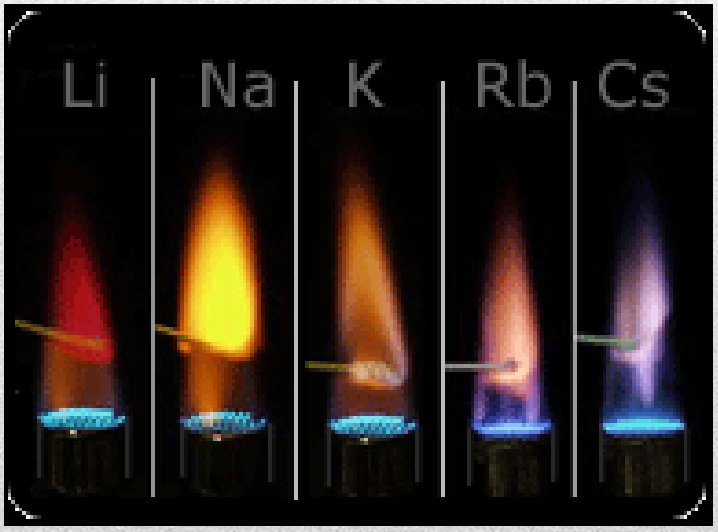
Metale alkaliczne



Metale alkaliczne

Występują w przyrodzie w stanie związanym.

Najbardziej rozpowszechnione są sód (halit NaCl i saletra chilijska $NaNO_3$) i potas (sylwin KCl i saletra indyjska KNO_3). Frans pojawia się w ilościach śladowych jako produkt rozpadu aktynu (^{223}Fr – najtrwalszy izotop: $t_{1/2}$ = 21min).



Srebrzystobiałe i miękkie (można je kroić nożem).

Należą do najlepszych przewodników elektryczności.

Charakteryzują się małą gęstością (Li – najlżejszy metal, Na i K mają gęstość mniejszą od H_2O)

Otrzymywanie litowców

Wydzielanie litowców w stanie wolnym przeprowadza się na drodze:

- **elektrolizy stopionych wodorotlenków lub soli (chlorków)**
- **rozkładu termicznego azotków**
- **redukcji chlorków za mocą metalicznego wapnia (Rb i Cs)**

- **Sole litowców są bezbarwne i w większości łatwo rozpuszczalne w wodzie**
- **W roztworach wodnych kationy litowców ulegają hydratacji (najsilniejsza w przypadku Li^+)**
- **Praktycznie wszystkie sole Li zawierają wodę krystalizacjną, uwodnionych jest także wiele soli Na, nieliczne sole potasu. Sole Cs i Rb są bezwodne.**

Lit w odróżnieniu od pozostałych litowców tworzy trudno rozpuszczalny: Li_2CO_3 oraz Li_3PO_4

Ogólna charakterystyka

- **Konfiguracja: ns^1**
- **Niskie energie jonizacji (małe wartości elektroujemności)**
- **Tworzą kationy $E^+ \rightarrow$ silne właściwości redukujące**
- **Typowy stopień utlenienia: I**
- **Wzrost aktywności wraz ze wzrostem liczby atomowej**
- **Największy w danym okresie promień atomowy oraz największy promień jonowy**

Reaktywność

Litowce, ich tlenki i wodorotlenki mają charakter zasadowy

- **Reakcja litowców z wodą**

Lit reaguje spokojnie, sód energicznie, potas i rubid zapalają się, cez wybucha.

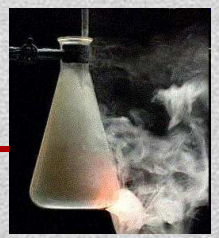
$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2\uparrow$$

- **Reakcja litowców z kwasami**

$$2K + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2\uparrow$$

- **Reakcja litowców z niemetalami** **(fluorowce, siarka, azot, węgiel, wodór)**

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$$



Reaktywność

Litowce reagują z tlenem tworząc tlenki, nadtlenki i ponadtlenki

W reakcji z tlenem atmosferycznym tylko lit tworzy tlenek (370K), pozostałe metale w temperaturze pokojowej tworzą nadtlenki lub mieszaniny nadtlenków i ponadtlenków.

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$$

$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$

$$K + O_2 \rightarrow KO_2$$

Metale ziem alkalicznych - berylowce

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

1898r.

Beryl owce

Mg

Ca

Ba

Ra

Ogólna charakterystyka

- **Konfiguracja: ns^2**
- **Typowy stopień utlenienia: II**
- **Tworzą kationy E^{2+} → silne właściwości redukujące**
- **Wzrost aktywności wraz ze wzrostem liczby atomowej**

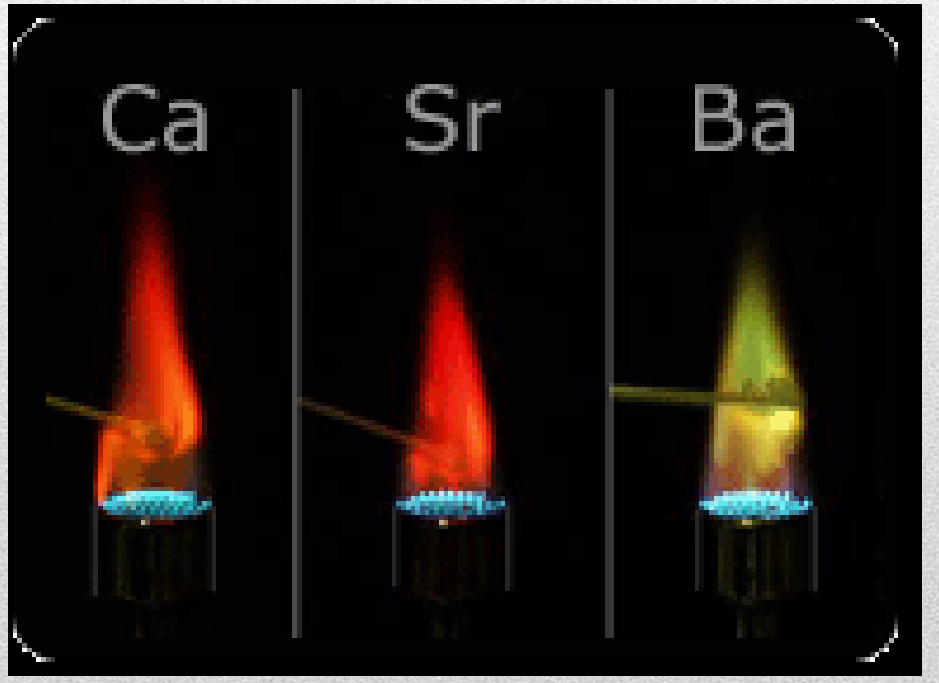
Berylowce

Spotykane w przyrodzie wyłącznie w związkach.

Najczęściej spotykane: wapń i magnez (wapień $CaCO_3$, magnezyt $MgCO_3$, dolomit $MgCO_3*CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCl_2$ i $MgCl_2$).

Srebrzystobiałe metale.

Beryl jest kruchy i stosunkowo twardy ale pozostałe metale można kroić nożem.



Reaktywność

Berylowce, ich tlenki i wodorotlenki (z wyjątkiem berylu) mają charakter zasadowy

- **Reakcja berylowców z wodą**

Be nie reaguje, Mg gwałtownie reaguje w temp. przynajmniej 70°C,

Ca reaguje bardzo wolno z zimną wodą, pozostałe energicznie.

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

- **Reakcja berylowców z kwasami**

$$Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2\uparrow$$

- **Reakcja berylowców z niemetalami (fluorowce, siarka, azot, węgiel, wodór)**

$$Ca + S \rightarrow CaS$$

Amfoteryczność berylu

Beryl, jest jedynym pierwiastkiem bloku s wykazującym charakter amfoterycznym

Małe rozmiary atomu →

duża elektroujemność →

wiązania kowalencyjne

$$Be + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2$$

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

$$BeO + NaOH_{(s)} \rightarrow Na_2BeO_{2(s)} + H_2$$

Reaktywność

Berylowce reagują z tlenem tworząc tlenki (Ca, Sr i Ba tworzą nadtlenki; Mg tworzy tylko uwodniony nadtlenek)

$$2Ca + O_2 \rightarrow CaO$$

$$BaO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow BaO_2$$

Twardość wody

Obecność wodorowęglanów, chlorków i siarczanów wapnia i magnezu wywołuje tzw. twardość wody, utrudniającą pienienie się mydła i innych środków piorących.

Gotowanie wody → kamień kotłowy:

Twardość przemijająca

Usuwanie Twardości wody trwałej (nieprzemijającej) - obecność chlorków lub siarczanów - destylacja lub demineralizacja za pomocą jonitów. Jonity-substancje wieloczą steczkowe, które można przedstawić schematycznie Kt-H (kationity) lub An-OH (anionity).

Kationity wymieniają kationy z roztworu na jony H^+:

$$2Kt\text{-}H + Ca^{2+} \rightarrow (Kt)_2Ca + 2H^+$$

Regeneracja kationitu:

$$(Kt)_2Ca + 2HCl_{(aq)} \rightarrow 2Kt\text{-}H + CaCl_{2(aq)}$$

Anionity wymieniają aniony:

$$2An\text{-}OH + SO_4^{2-} \rightarrow (An)_2SO_4 + 2OH^-$$

Regenerację anionitu :

$$(An)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2An\text{-}OH$$

Wapno palone i wapno gaszone

Wapno palone CaO - higroskopijny, biały proszek, powszechnie stosowany w budownictwie do produkcji zapraw wiążących.

Zaprawa murarska: woda, piasek - SiO_2 i wapno gaszone - $Ca(OH)_2$.

Gaszenie wapna:

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

Zastyganie zaprawy:

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

Gips

Gips - dwuhydrat siarczanu(VI) wapnia **($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)**

- biała, trudno rozpuszczalna, krystaliczna substancja.

Gips palony - produkt handlowy - półhydrat otrzymywany w temperaturze 100° C):

$$2\ CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O$$

Zaprawa gipsowa powstaje w wyniku zmieszania gipsu palonego z wodą, dość szybko twardnieje, na skutek tworzenia się kryształu dwuhydratu (reakcja odwrotna do palenia gipsu).

Fluorowce

F, Cl, Br, I, At

Fluorowce

Cl Chlor

Br Brom

I Jod

Fluorowce

Występują w przyrodzie w stanie związanym.

Najbardziej rozpowszechnione jest chlor (sól kuchenna – NaCl, sylwin – KCl, karnalit – $KMgCl_3 \cdot H_2O$) , następnie fluor (fluoryt – CaF_2, apatyt – $Ca_5(PO_4)_3F$ oraz kriolit (Na_3AlF_6). Astat to pierwiastek otrzymywany jedynie na drodze sztucznej (czas połowicznej przemiany najtrwalszego izotopu: 8,3 h).

Fluorowce w stanie gazowym mają ostry zapach i silnie drażnią drogi oddechowe (działanie trujące).

Cl_2 i Br_2 rozpuszczają się dość dobrze w wodzie tworząc tzw. Wodę chlorową (bezbarwna) i wodę bromową (brunatna). Małą rozpuszczalność I_2 zwiększa się poprzez wprowadzenie jonów KI dzięki czemu tworzy się jon trójjodkowy I^{3-}

Fluorowce znacznie lepiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych.

Ogólna charakterystyka

Fluorowce

- **Konfiguracja: ns^2np^5**
- **Możliwe stopnie utlenienia: -I, I, III, V, VII**

  (F występuje tylko na –I)
- **Obniżenie aktywności wraz ze wzrostem liczby atomowej**
- **Silne utleniacze (F najsilniejszy utleniacz)**
- **W stanie wolnym występują w postaci cząsteczek dwuatomowych**

Otrzymywanie fluorowców

Fluorowce

- **Fluor otrzymuje się w wyniku elektrolizy stopionego wodorofluorku potasu KHF_2**
- **Chlor otrzymuje się w wyniku elektrolizy wodnego roztworu NaCl lub stopionej soli**
- **Brom i jod otrzymuje się z bromków i jodków w wyniku wypierania aktywniejszym fluorowcem**

Reaktywność

Fluor – najsilniejszy utleniacz

- Reaguje z metalami lekkimi i metalami ciężkimi

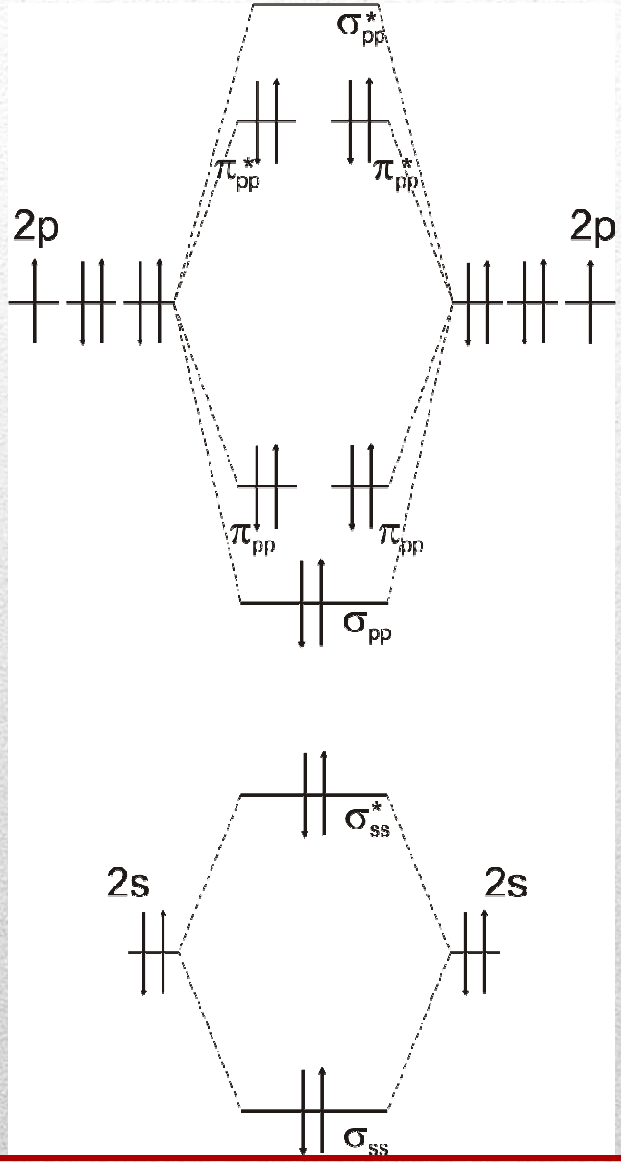
  $2\ Fe_{(s)} + 3\ F_{2(g)} \rightarrow 2\ FeF_{3(s)}$

  $2\ Au_{(s)} + 3\ F_{2(g)} \rightarrow 2\ AuF_{3(s)}$

  Niektóre metale pokrywają się na powierzchni warstewką fluorków chroniąc przed dalszą reakcją z gazem. Pozwala to na przechowywanie i transportowanie ciekłego fluoru (stop Monela: Ni, Cu oraz Mn i Fe)
- Z niematalami H, S, P reaguje w temp. 73K

  $F_2 + H_2 \rightarrow 2\ HF$
- Reaguje z tlenem podczas wyładowań elektrycznych

  $F_2 + O_2 \rightarrow O_2F_2$
- Nie reaguje jedynie z helem i neonem Fluorki ksenonu: XeF_2, XeF_4 i XeF_6


σ^*_{pp}
π^*_{pp}
π^*_{pp}
2p
2p
π_{pp}
π_{pp}
σ_{pp}
σ^*_{ss}
2s
2s
σ_{ss}

Fluorowce

Reaktywność

Chlor

- Reaguje z metalami lekkimi i metalami ciężkimi

$2\ Fe_{(s)} + 3\ Cl_{2(g)} \rightarrow 2\ FeCl_{3(s)}$

$2\ Au_{(s)} + 3\ Cl_{2(g)} \rightarrow 2\ AuCl_{3(s)}$

- Łączy się bezpośrednio z większością niematali (np. S, P, As); wyjątek stanowią: O, N, C

$F_2 + H_2 \rightarrow 2\ HF$

- Reakcja z wodorem przebiega po naświetleniu, ogrzaniu lub inicjacji iskrą elektryczną

Fluorowce

Reaktywność

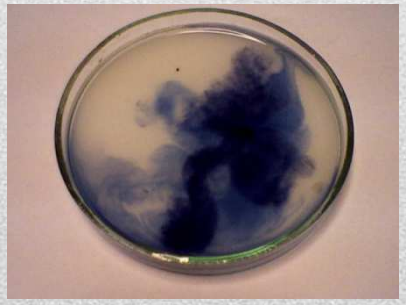
Brom

Zbliżone właściwości do chloru ale mniej aktywny
Z wodorem łączy się dopiero przy silnym świetle słonecznym.

Jod – najmniej aktywny

Reakcja charakterystyczna

wolny jod tworzy ze skrobią granatowy kompleks



Jodyna – roztwór jodu (7%) i jodku potasu (3%) w etanolu – służy do dezynfekcji ran i skaleczeń

Reaktywność

Fluorowce

Fluorowce reagują z wodą dając fluorowcowodory. Ich wodne roztwory mają odczyn kwasowy.

$F_2 + H_2O \rightarrow 2\ HF + O$

$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$

Fluorowce wypierają inne fluorowce o większej liczbie atomowej z wodnych roztworów ich soli beztlenowych

$Cl_2 + 2\ Br^- \rightarrow 2\ Cl^- + Br_2$

$Cl_2 + 2\ I^- \rightarrow 2\ Cl^- + I_2$

$Br_2 + 2\ I^- \rightarrow 2\ Br^- + I_2$

$I_2 + 2\ Br^- \rightarrow$ nie zachodzi

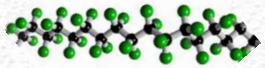
H_2F_2 — HCl — HBr — HI →

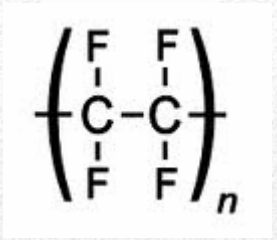
! Wodorosole np. KHF_2

Wzrost mocy kwasów

Fluorowce

Zastosowanie





Fluor:

- Otrzymywanie teflonu i freonów (instalacje chłodnicze, kosmetyki aerozolowe)
- Otrzymywanie kwasu fluorowodorowego (trawienie szkła)
- Jako utleniacz paliwa rakietowego
- Dodatek do pasty do zębów (działanie przeciwpróchnicze)

Fluoroza

Chlor:

- Synteza organiczna (np. PCV)
- Odkażanie wody
- Bielenie papieru i włókien

Brom:

- Rozpuszczalniki, barwniki
- Przemysł fotograficzny
- Produkcja leków

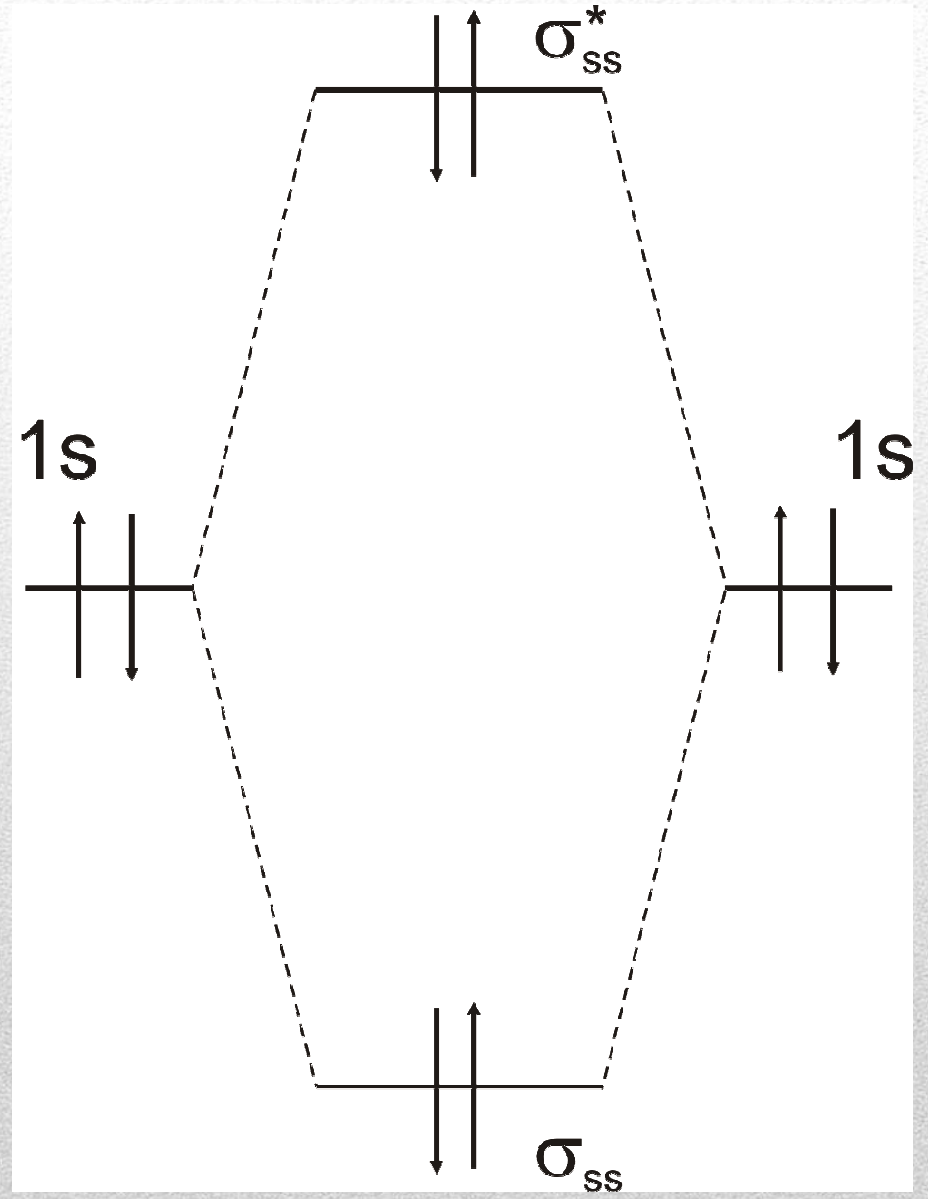
Helowce
Gazy szlachetne

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Ogólna charakterystyka

Helowce

- Konfiguracja: $1s^2$ dla helu oraz ns^2np^6 – bardzo trwałe konfiguracje
- Niemetale; bezbarwne gazy bez smaku i zapachu
- Najbardziej rozpowszechniony jest argon i hel (produkty przemian promieniotwórczych)
- Występują w przyrodzie w postaci wolnej, są praktycznie bierne chemicznie – wypełnione orbitale walencyjne
- Reaktywność wzrasta ze wzrostem liczby atomowej
- Otrzymywanie – destylacja frakcjonowana skroplonego powietrza


σ^*_{ss}
1s
1s
σ_{ss}

Reaktywność

Klatraty – specyficzne typy połączeń w których substancja macierzysta np. hydrochinon krzepnąc okluduje we wnękach sieci przestrzennej cząsteczki obce (brak wiązań chemicznych)

$Xe + PtF_6 \rightarrow XePtF_6$ **Bartlett 1960r.**

Znanych jest około 100 związków helowców.

Ksenon reaguje bezpośrednio z fluorem dając XeF_2, XeF_4, XeF_6;

znane są tlenki XeO_3 i XeO_4 oraz sole kwasów H_2XeO_4 i H_2XeO_6

Fluorowodorek argonu, HArF – pierwszy znany związek chemiczny argonu.

Związki radonu: RnF_2, RnF_4, RnF_6 oraz chlorek $RnCl_4$

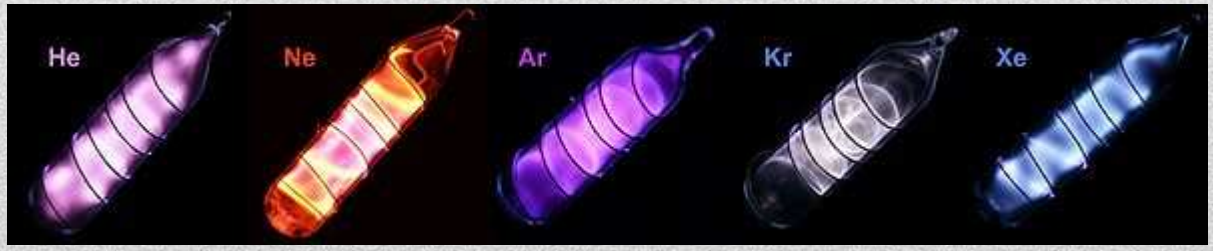
Zastosowanie

Helowce

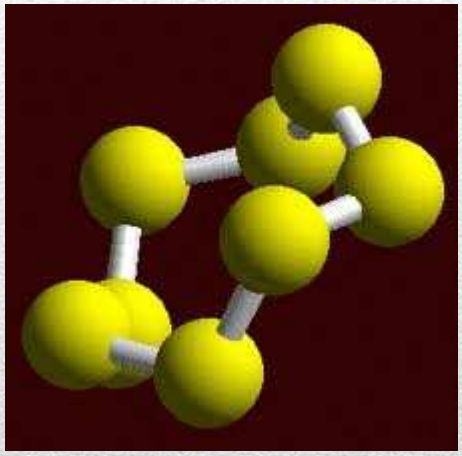
Napełnianie balonów (hel);

stosowany przez nurków (mieszanina helu i tlenu); technika oświetleniowa – napełnianie żarówek (krypton i ksenon – im większa masa gazu ochronnego tym powolniejsze jest parowanie metalu);

„neonowe” reklamy – podczas wyładowań elektrycznych helowce emitują promieniowanie elektromagnetyczne:



Tlenowce



O, S, Se, Te, Po **(1898r.)**

Ogólna charakterystyka

Tlenowce

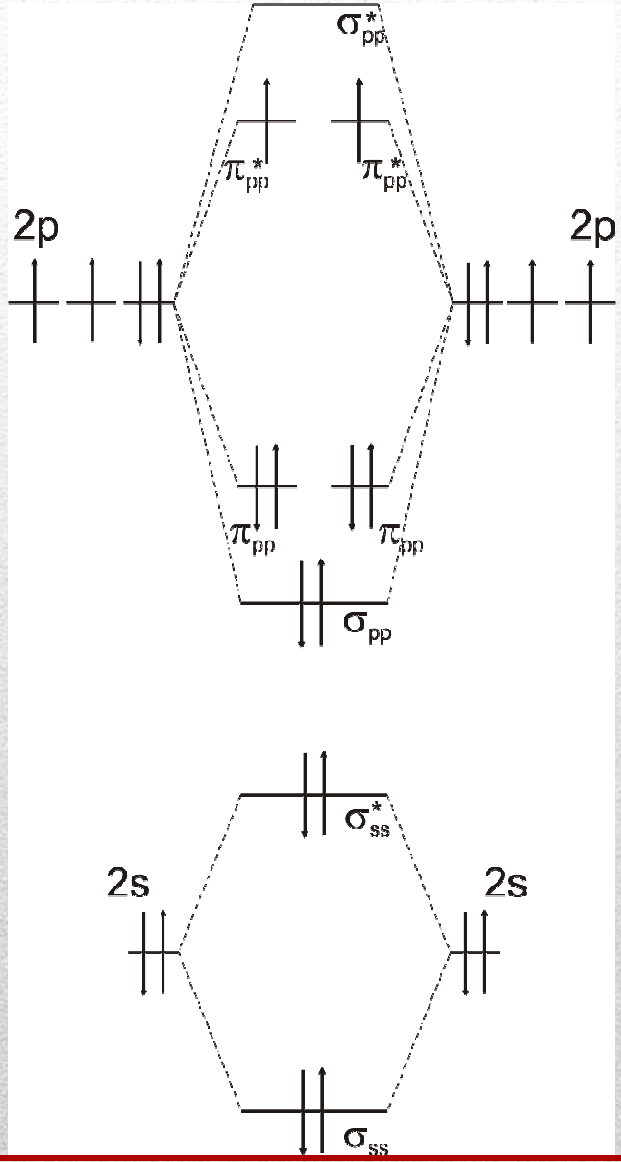
- Konfiguracja: ns^2np^4
- Możliwe stopnie utlenienia: -II (konsekwencja wysokiej elektroujemności), IV, VI
- Ze wzrostem liczby atomowej następuje obniżenie trwałego stopnia utlenienia z VI na IV (dla Po najtrwalszy jest IV stopień)
- Aktywność tlenowców maleje ze wzrostem liczby atomowej
- Tlen jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem na Ziemi (ok. 46%), siarka zajmuje 16 miejsce pod względem rozpowszechnienia (w postaci nie związanej, siarczki, siarczany)

Tlen

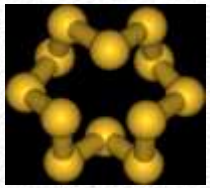
Odmiany alotropowe tlenu: O_2, O_3 (niebieski gaz o charakterystycznym zapachu)
Ozon powstaje na skutek wyładowań elektrycznych w czasie burz
oraz pod wpływem UV; pochłania promieniowanie UV chroniąc życie na Ziemi;
ozon ma właściwości bakteriobójcze – odkażanie wody pitnej.
Działa drażniąco na błony śluzowe i oczy.

Otrzymywanie O_2:
•skroplenie powietrza
•termicznego rozkładu $KMnO_4$ lub $KClO_3$

W podwyższonej temperaturze tlen łączy się niemal ze wszystkimi pierwiastkami oraz reaguje z ogromną ilością związków – reakcja spalania. Ozon charakteryzuje się wyższą aktywnością od O_2.


σ^*_{pp}
π^*_{pp}
π^*_{pp}
2p
2p
π_{pp}
π_{pp}
σ_{pp}
σ^*_{ss}
2s
2s
σ_{ss}

Siarka



Siarka występuje w wielu odmianach alotropowych, zawierających cząsteczki o budowie pierścieniowej, składające się z 6, 7, 8, 9-15, 18 i 20 atomów. Dwie podstawowe odmiany alotropowe siarki to ***siarka rombowa*** (siarka-α) i ***siarka jednoskośna*** (siarka-β), obie zbudowane z ośmioczłonowych pierścieni S_8, różniące się sposobem upakowania w krysztale.

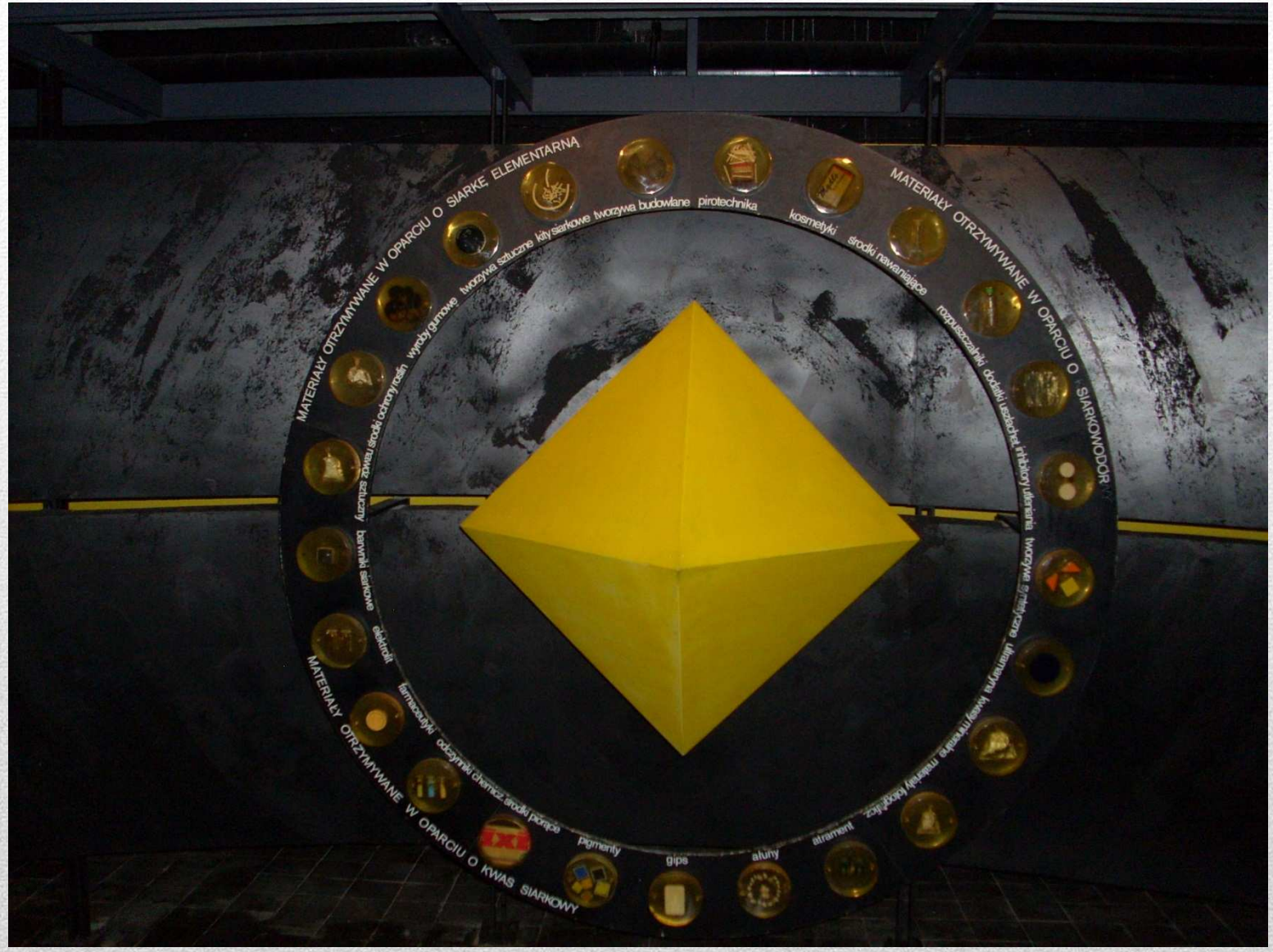
Siarka rombowa przechodzi w jednoskośną w wyniku ogrzania do temperatury 368,7K.

Siarka rodzima

Otrzymywanie siarki elementarnej:

- Rafinacja siarki rodzimej
- Oczyszczanie gazu ziemnego z H_2S

Bezpostaciowa **siarka plastyczna**


MATERIAŁY OTRZYMYWANE W OPARCIU O SIARKĘ ELEMENTARNĄ
tworzywa sztuczne
kity siarkowe
tworzywa budowlane
pirotechnika
kosmetyki
środki nawaniające
MATERIAŁY OTRZYMYWANE W OPARCIU O SIARKOWODÓR
MATERIAŁY OTRZYMYWANE W OPARCIU O KWAŚ SIARKOWY
pigmenty
gips
atramenty

Zastosowanie:

Przemysł chemiczny oparty na kwasie siarkowym(VI)

Rolnictwo (nawozy sztuczne, środki ochrony roślin)

Przemysł farmaceutyczny

Produkcja barwników

Motoryzacja

W 1839 roku Charles Goodyear wynalazł technologię wulkanizacji kauczuku naturalnego. Wulkanizacja jest procesem ogrzewania kauczuku z siarką. W ten sposób otrzymuje się gumę, która stanowi idealny materiał do opon.

Azotowce

N, P, As, Sb, Bi

Ogólna charakterystyka

Tlenowce

- Konfiguracja: ns^2np^3
- Możliwe stopnie utlenienia: -III, III, V
- Ze wzrostem liczby atomowej następuje obniżenie trwałego stopnia utlenienia z V na III

  (dla Bi najtrwalszy jest III stopień)

Azot – bezbarwny, niepalny gaz bez smaku i zapachu.

Występowanie:

- w postaci wolnej (główny składnik atmosfery ziemskiej)
- w postaci związanej: minerały (saletra chilijska $NaNO_3$, saletra indyjska KNO_3, saletra norweska $Ca(NO_3)_2$), białka, kwasy nukleinowe

Otrzymywanie:

- Destylacja frakcjonowana skroplonego powietrza
- Rozkład termiczny NH_4NO_2 lub NaN_3

$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O$ $\qquad$ $NaN_3 \rightarrow Na + 3/2\ N_2$

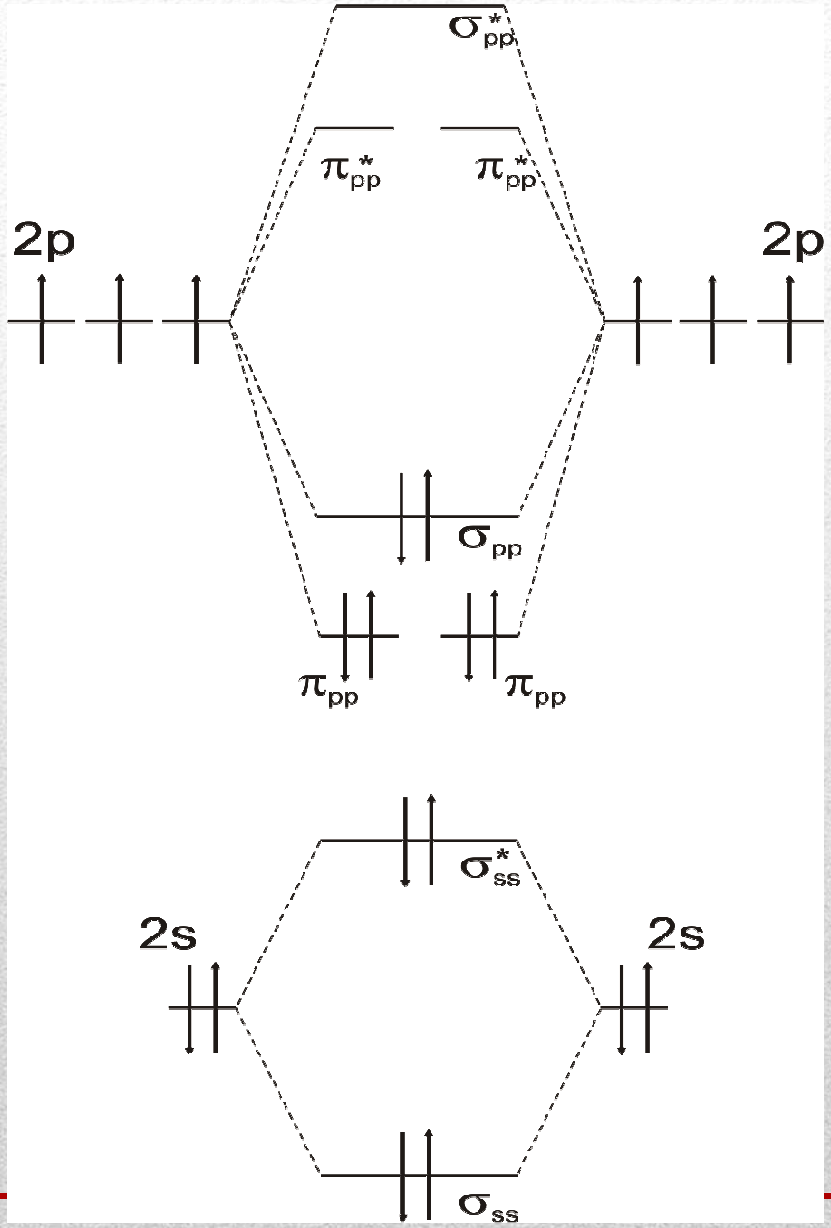
Azot

Zastosowanie:

Ciekły azot - środek chłodzący do uzyskiwania temperatur poniżej -100 °C.

Gazowy azot - atmosfera ochronna, procesy przemysłowe, gaz roboczy w niektórych układach pneumatycznych.

Azot


σ^*_{pp}
π^*_{pp}
π^*_{pp}
2p
2p
σ_{pp}
π_{pp}
π_{pp}
σ^*_{ss}
2s
2s
σ_{ss}

Azot

Reaktywność:

W temperaturze pokojowej jest bardzo mało aktywny.

W podwyższonej temperaturze reaguje z niektórymi metalami tworząc azotki (np. azotek magnezu, lity, ceru), z wodorem i z tlenem:

$$6\ Li + N_2 \rightarrow 2\ Li_3N$$

$$N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO$$

Fosfor

Cztery odmiany alotropowe:
fosfor biały, czerwony, fioletowy oraz czarny.

Otrzymywanie fosforu:

$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ SiO_2 + 5\ C \rightarrow 3\ CaSiO_3 + 5\ CO + ½\ P_4$

Fosfor biały (*fosfor żółty*) - najaktywniejsza odmiana. Biała, lepka, woskowata substancja.

Fosfor biały jest silnie trujący (dawka śmiertelna dla dorosłego człowieka - ok. 0,1 g).

Fosfor czerwony —ciemnoczerwony proszek, nierozpuszczalny w wodzie, zwany fosforem bezpostaciowym.

Jest jednym ze składników draski na pudełkach od zapałek.

Fosfor czarny - najtrwalsza odmiana fosforu, otrzymywana przez ogrzewanie fosforu białego bez dostępu tlenu w temp. 220 °C i pod ciśnieniem 12 000 atm. Właściwości fosforu fioletowego i czarnego są słabo poznane.

Fosfor fioletowy - powstaje w wyniku ogrzewania fosforu czerwonego w próżni w temperaturze ok. 550 °C. Nierozpuszczalny w żadnej substancji. Odmiana mało aktywna chemicznie.

BIBLIOGRAFIA:

A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN 1987

http://www.ask.com

www.wikipedia.pl

www.zchsiarkopol.pl