



Chemia nieorganiczna

Gabriela Grzybek

Małgorzata Krzeczowska

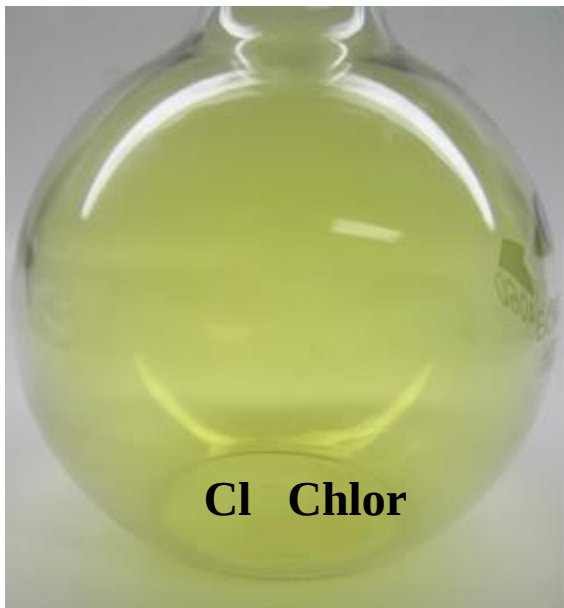


Fluorowce

F, Cl, Br, I, At



**F
l
u
o
r
o
w
c
e**



Cl Chlor



I Jod



Br Brom



Występują w przyrodzie w stanie związanym.

Najbardziej rozpowszechnione jest chlor (sól kuchenna – NaCl , sylwin – KCl , karnalit – $\text{KMgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), następnie fluor (fluoryt – CaF_2 , apatyt – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 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

F
l
u
o
r
o
w
c
e

- 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

**F
l
u
o
r
o
w
c
e**

- 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



Stopień utlenienia	F (-I)	Cl (-I, I, III, V, VII)	Br (-I, I, V)	I (-I, I, V, VII)
-I	HF, OF ₂	HCl	HBr	HI
I		Cl ₂ O, HClO	Br ₂ O, HBrO	
III		Cl ₂ O ₃ , HClO ₂	BrF ₃	
IV		ClO ₂ , Cl ₂ O ₄	BrO ₂	I ₂ O ₄
V		HClO ₃	HBrO ₃	I ₂ O ₅ , HIO ₃
VI		Cl ₂ O ₆		
VII		Cl ₂ O ₇ , HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄

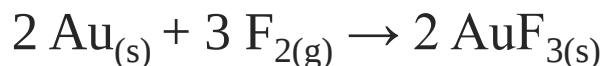
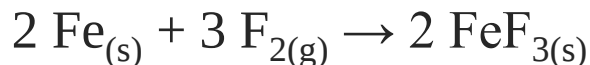


Reaktywność

Fluor – najsilniejszy utleniacz

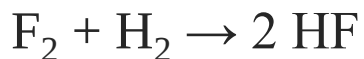
F
l
u
o
r
o
w
c
e

- Reaguje z metalami lekkimi i metalami ciężkimi

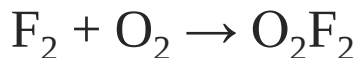


Niektóre metale pokrywają się na powierzchni warstewką fluorków chroniąc przed dalszą reakcją z gazem. Pozwala to na przechowywanie i transportowanie ciekłego fluoru (stop Monela: Ni, Cu oraz Mn i Fe)

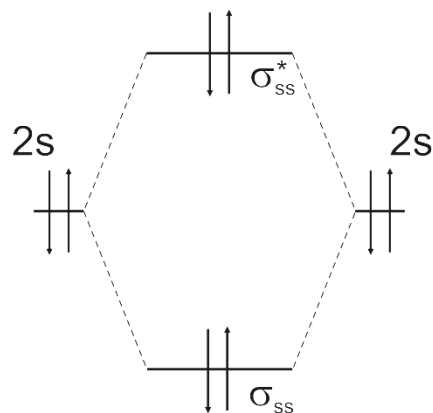
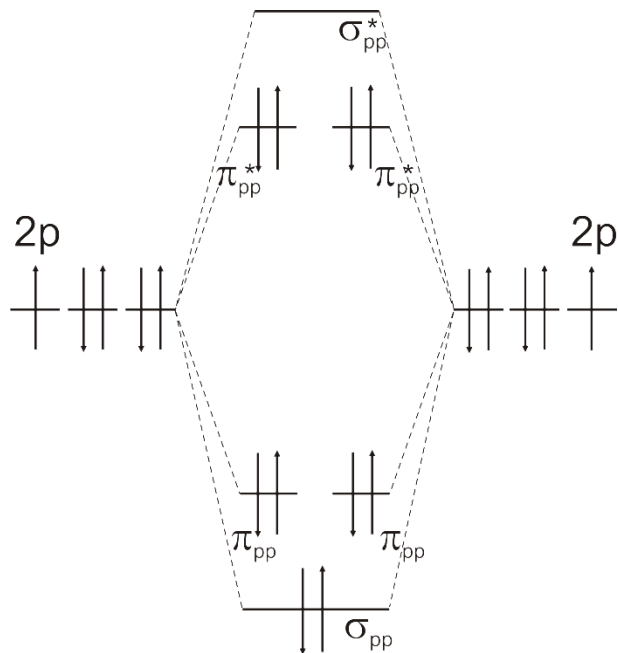
- Z niemetalami H, S, P reaguje w temp. 73K

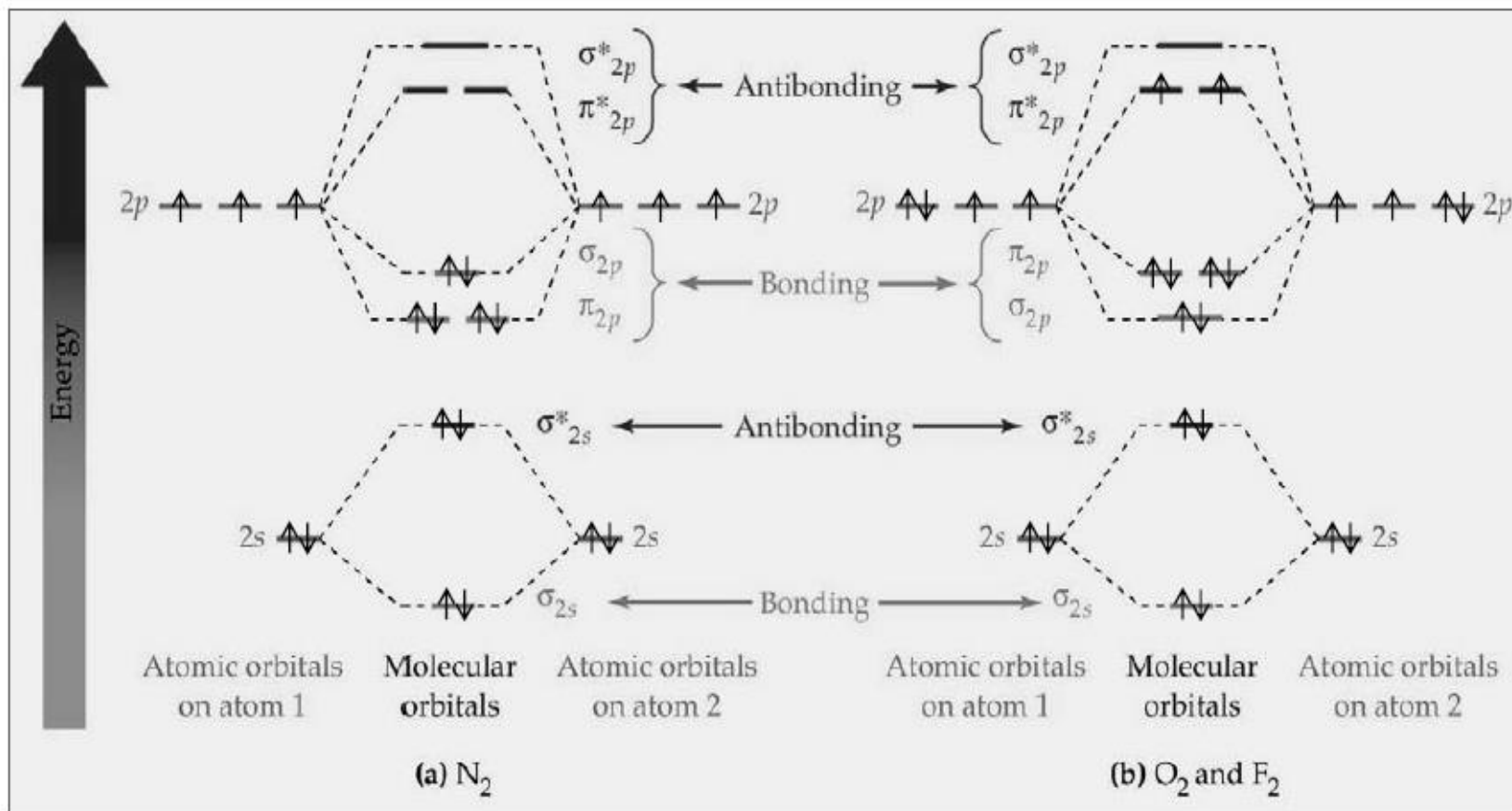


- Reaguje z tlenem podczas wyładowań elektrycznych



- Nie reaguje jedynie z helem i neonem





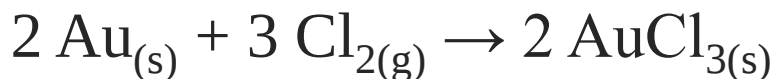
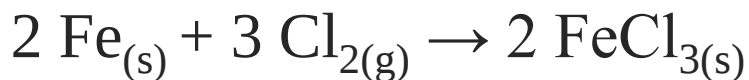


Reaktywność

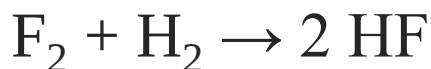
Chlor

F
l
u
o
r
o
w
c
e

- Reaguje z metalami lekkimi i metalami ciężkimi



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



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



Reaktywność

Brom

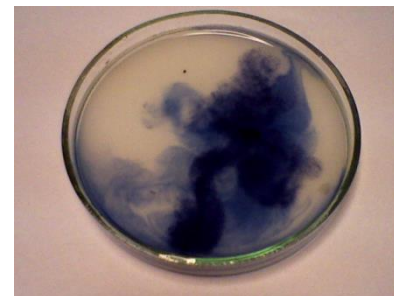
F
l
u
o
r
o
w
c
e

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

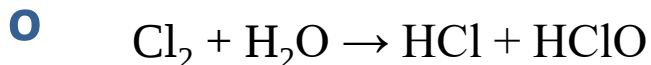
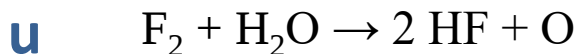


Jodyna – roztwór jodu (7%) i jodku potasu (3%) w etanolu – służy do dezynfekcji ran i skaleczeń

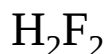
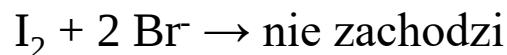
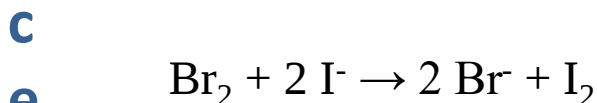
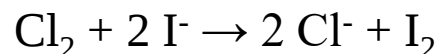


Reaktywność

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



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

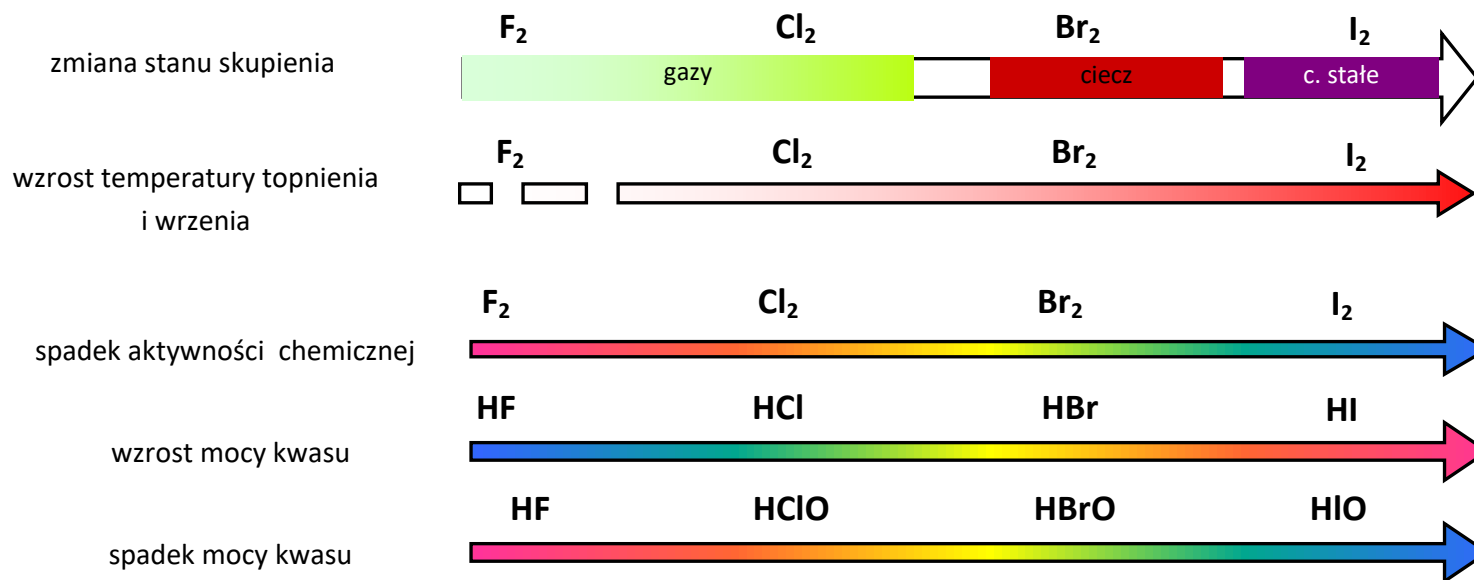


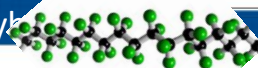
Wzrost mocy kwasów

! Wodorosole np. KHF_2



Właściwości chemiczne fluorowców zmieniają się ze wzrostem liczby atomowej w następujący sposób:



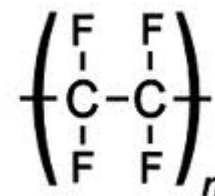


Zastosowanie

Fluor:

F
l
u
o
r
o
w
c
e

- 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)
- Odkazanie wody
- Bielenie papieru i włókien



Brom:

- Rozpuszczalniki, barwniki
- Przemysł fotograficzny
- Produkcja leków



Węglowce

C, Si, Ge, Sn, Pb



Ogólna charakterystyka

W
ę
g
l
o
w
c
e

- Konfiguracja: ns^2np^2

- Możliwe stopnie utlenienia: -IV, II, IV

(Stopień utlenienia IV staje się coraz mniej trwałą,
w miarę jak zwiększa się liczba atomowa)



Węgiel

- 4 pierwiastek pod względem rozpowszechnienia we Wszechświecie,
- 15 pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej,
- Występowanie: węglany, CO_2 , związki organiczne,
- W stanie wolnym, występuje tylko w niewielkich ilościach

diamant

- przezroczysty
- bardzo twardy (zastosowanie: wyrób noży do cięcia szkła; oszlifowany diament to brylant używany w jubilerstwie)
- gęstość $3,5\text{g/cm}^3$
- budowa tetraedryczna (wiązania kowalencyjne)
- hybrydyzacji sp^3
- wszystkie elektrony walencyjne są wykorzystane do tworzenia wiązań – nie przewodzi prądu

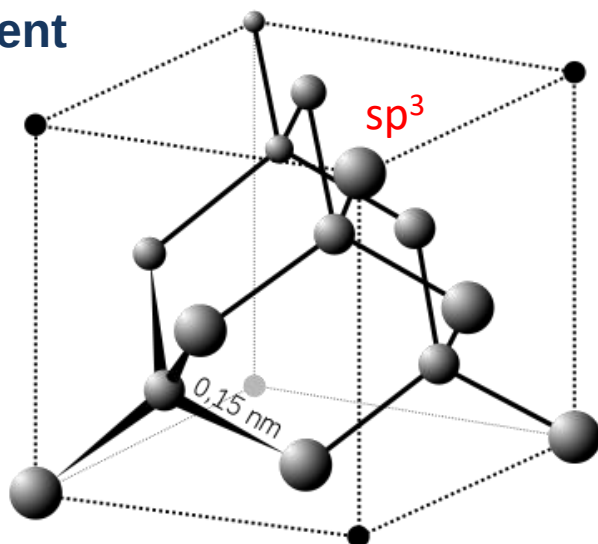
grafit

- stalowoszary, nieprzezroczysty
- miękki,
- posiada połysk zbliżony do metalicznego;
- gęstość $2,25\text{g/cm}^3$
- budowa warstwowa (każdy atom węgla połączony jest z trzema atomami)
- hybrydyzacji sp^2
- każdy atom C wykorzystuje trzy z czterech $e_{\text{wal.}}$ do tworzenia wiązań w warstwie, pozostały czwarty $e_{\text{wal.}}$ tworzy gaz elektronowy - przewodzi prąd elektryczny (wyrób elektrod,ogniw i baterii)

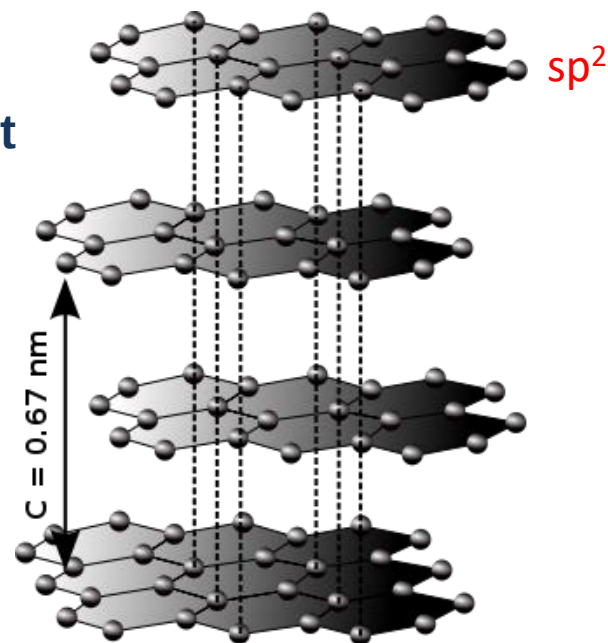


Odmiany alotropowe C

Diamant



Grafit

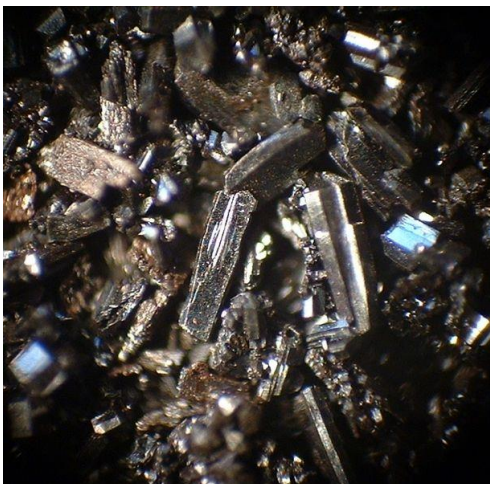
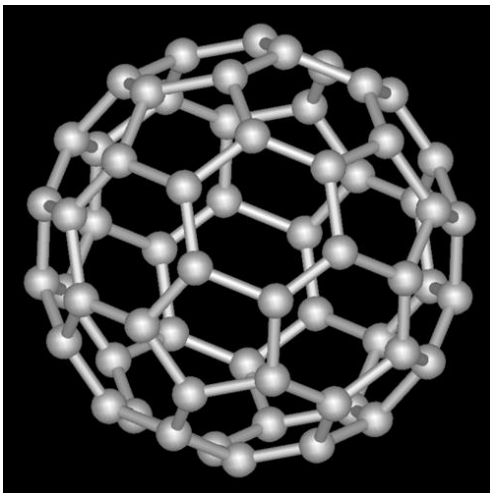




Inne odmiany alotropowe C

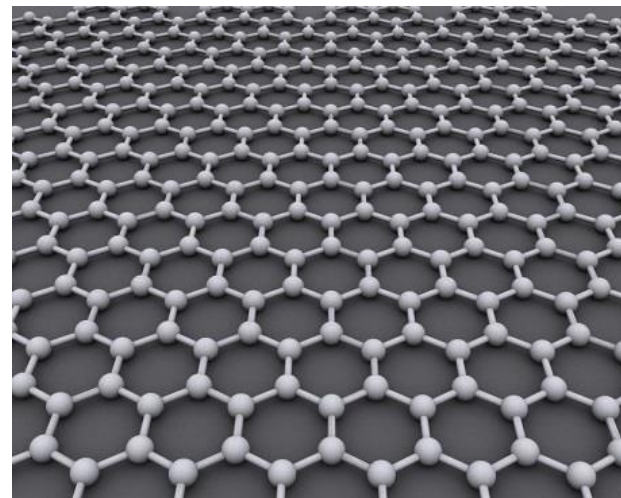
Fuleren

28 - 1500 atomów węgla



są półprzewodnikami

Grafen

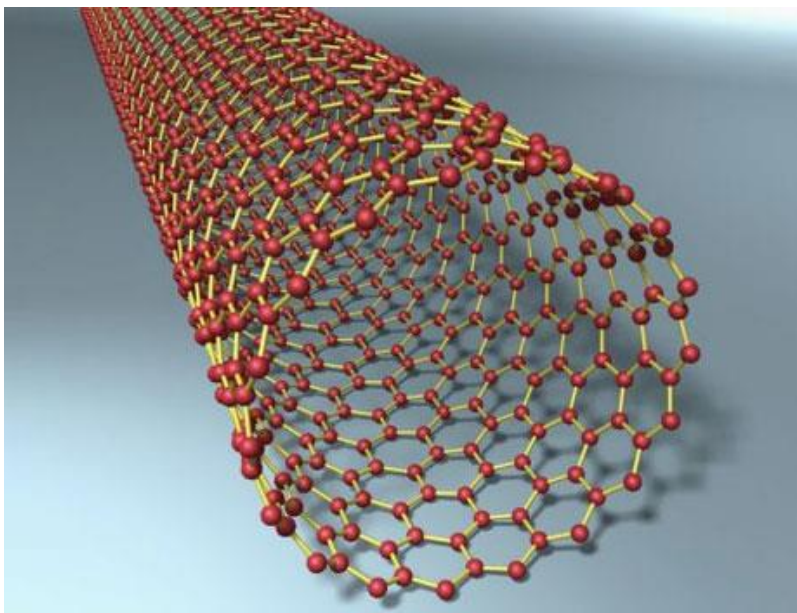


- Bardzo dobry przewodnik ciepła oraz elektryczności
- Niewielka rezystancja
- Wysoka wytrzymałość na rozciąganie

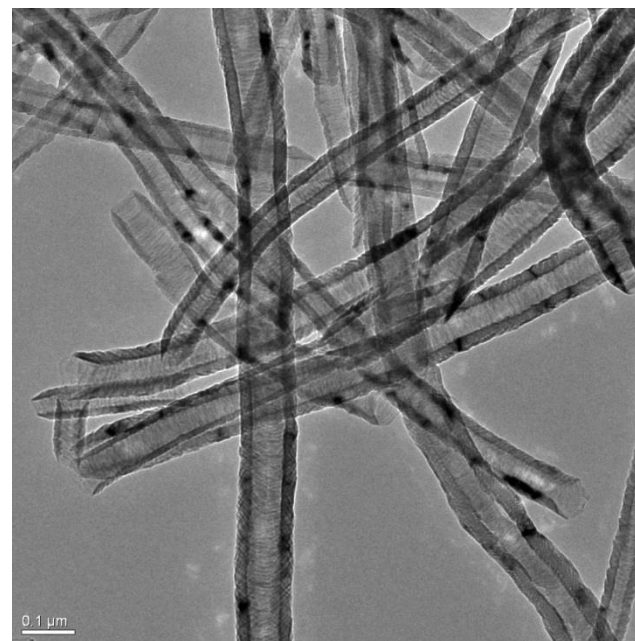


Inne odmiany alotropowe C

Nanorurki - struktury nadcząsteczkowe



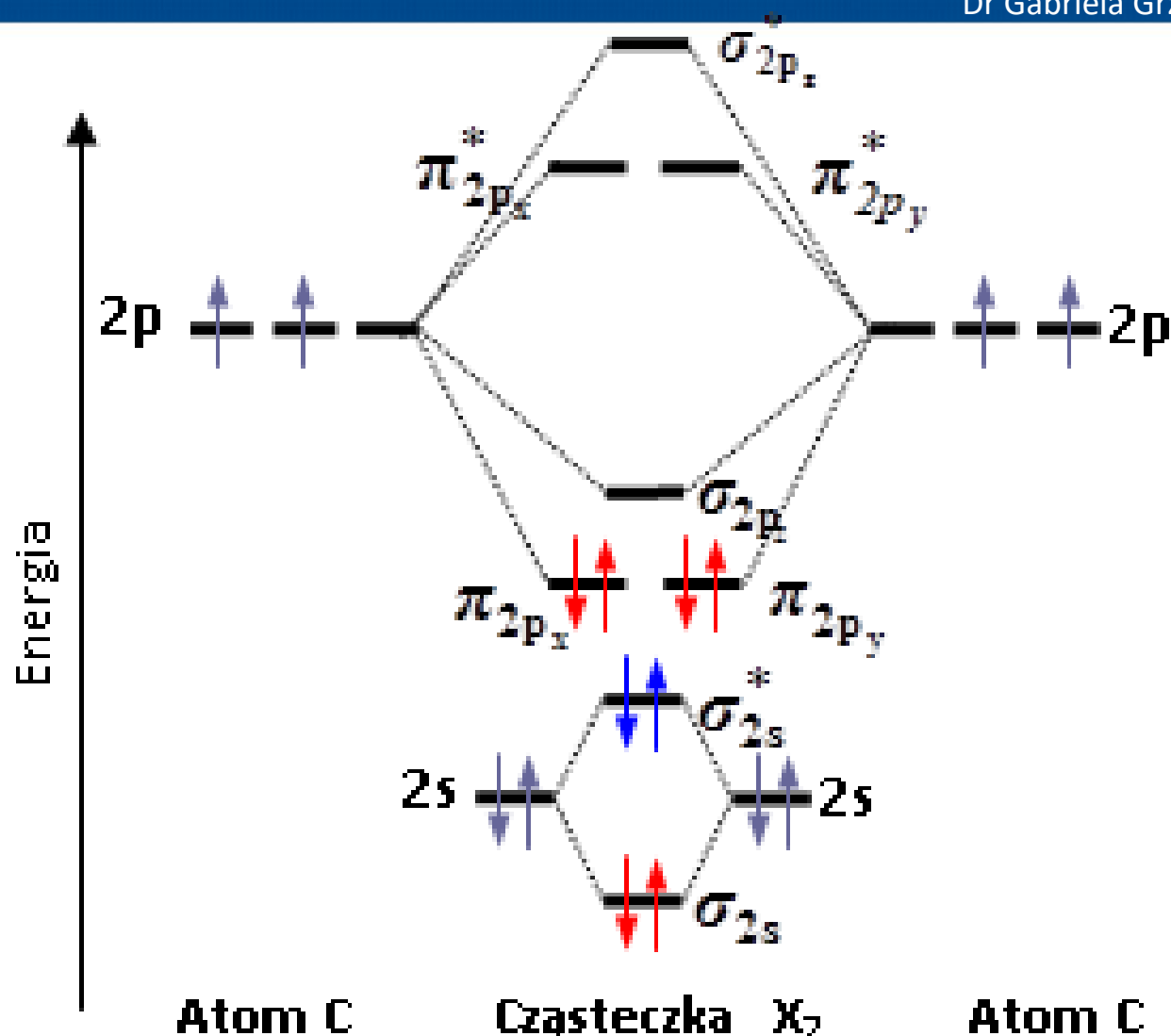
<http://www.extremetech.com/extreme/167421-scientists-build-the-first-carbon-nanotube-computer-change-computing-world-forever>

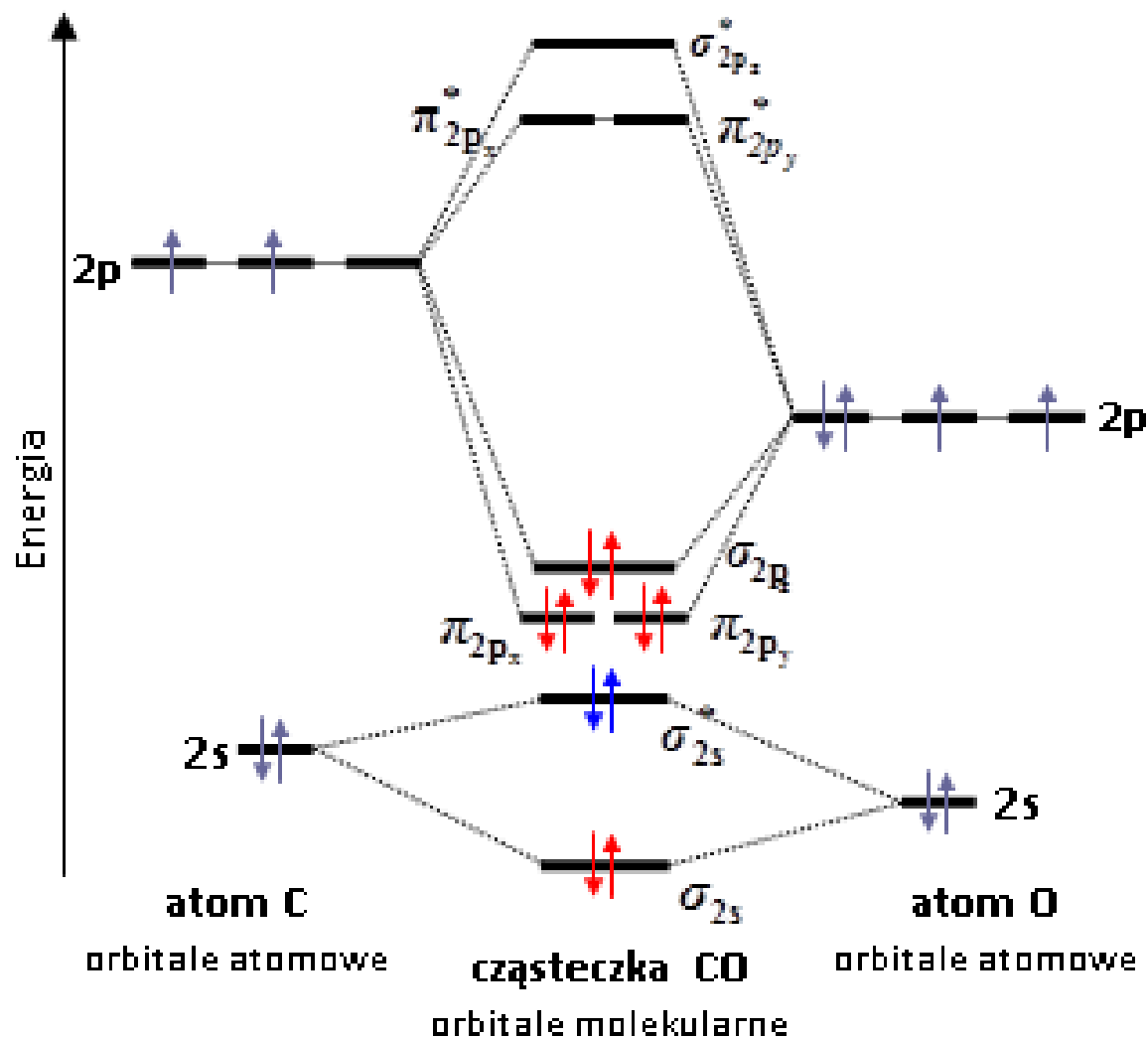


http://www.sciencebuzz.org/buzz_tags/carbon_nanotubes

wytrzymałość na rozciąganie, unikalne własności elektryczne, przewodniki ciepła.

- obiecujące materiały do zastosowań w nanotechnologii, elektronice, optyce i badaniach materiałowych







Krzem

2 pierwiastek pod względem rozpowszechnienia
w skorupie ziemskiej (krzemiany SiO_3^{2-} , SiO_2)

Odmiany krzemionki



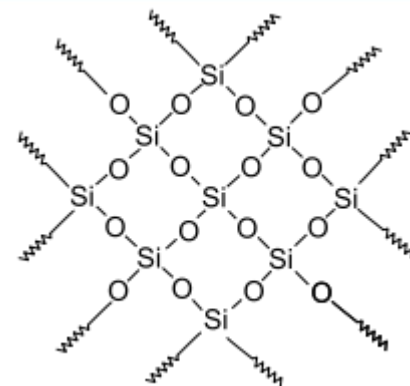
krysztobalit



kwarc



kwarcyt



Piasek – skała osadowa, złożona głównie z ziaren kwarcu.

- produkcji szkła, szkła wodnego, zaprawy murarskiej, cementu, wyrobów ceramicznych, emalii
- surowiec do otrzymywania krzemu i jego stopów
- wyroby jubilerskie
- kwarc oraz szkło kwarcowe są ważnymi materiałami stosowanymi w optyce, spektroskopii i elektronice.



Krzemiany

- krystaliczne lub amorficzne związki zawierające tetraedry SiO_4 ,
- tetraedry mogą łączyć się narożami tworząc złożone aniony krzemotlenowe.



Cyrkon ZrSiO_4
substytut diamentu w jubilerstwie



$(\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2)$
Tremolit (azbest)



$\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

Talk – materiał warstwowy - miękki i śliski



Skalenie KAlSi_3O_8 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

- glinokrzemiany, główne składniki granitu

Podczas wietrzenia skał następuje wymycie niektórych kationów, struktura się rozpada i tworzy się glina:



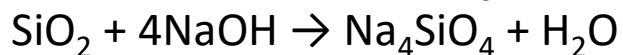
Cement portlandzki

- uzyskiwany z surowców zawierających głównie węglan wapnia i glinokrzemiany.
- ogrzewanie mieszaniny krzemionki, gliny i kamienia wapiennego do T ok. 1500°C
- Następnie ochłodzoną masę rozdrabnia się i dodaje gipsu



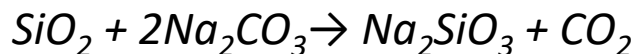


metakrzemian sodu

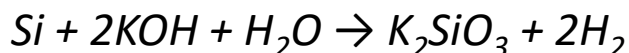


ortokrzemian sodu

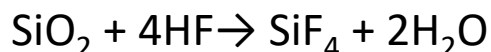
Krzemiany(IV) można także otrzymać w wyniku stapiania tlenku krzemu(IV) z węglanami litowców, np.



lub w wyniku roztwarzania krzemu w mocnych zasadach:



Jedynym kwasem, z którym reaguje tlenek krzemu(IV), jest kwas fluorowodorowy:



Reakcję tę wykorzystuje się w procesie tzw. trawienia szkła.



Związki krzemu, zwłaszcza SiO_2 jest stosowany do produkcji różnych rodzajów szkła. Szkło jest bezbarwnym bezpostaciowym ciałem stałym, powstaje w wyniku stapiania tlenku krzemu(IV) z innymi substancjami, np.:

szkło sodowo-wapniowe (skład: SiO_2 , Na_2O , CaO); zwykłe szkło, o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia, używane do wyrobu przedmiotów codziennego użytku, np. szklanek

szkło ołowiowo-potasowe (skład: SiO_2 , K_2O , PbO); wykorzystywane do wytwarzania przedmiotów kryształowych i soczewek

szkło kwarcowe (skład: SiO_2); szkło przepuszczające promieniowanie ultrafioletowe (UV), używane do produkcji kuwet UV oraz naczyń laboratoryjnych takich jak tygle i parownice



Azotowce

N, P, As, Sb, Bi



Ogólna charakterystyka

- A
z
o
t
o
w
c
e
- 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), białka, kwasy nukleinowe

Otrzymywanie:

- Destylacja frakcjonowana skroplonego powietrza
- Rozkład termiczny NH_4NO_2 lub NaN_3





Azot



$$T_{\text{wrzenia}} = -195,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

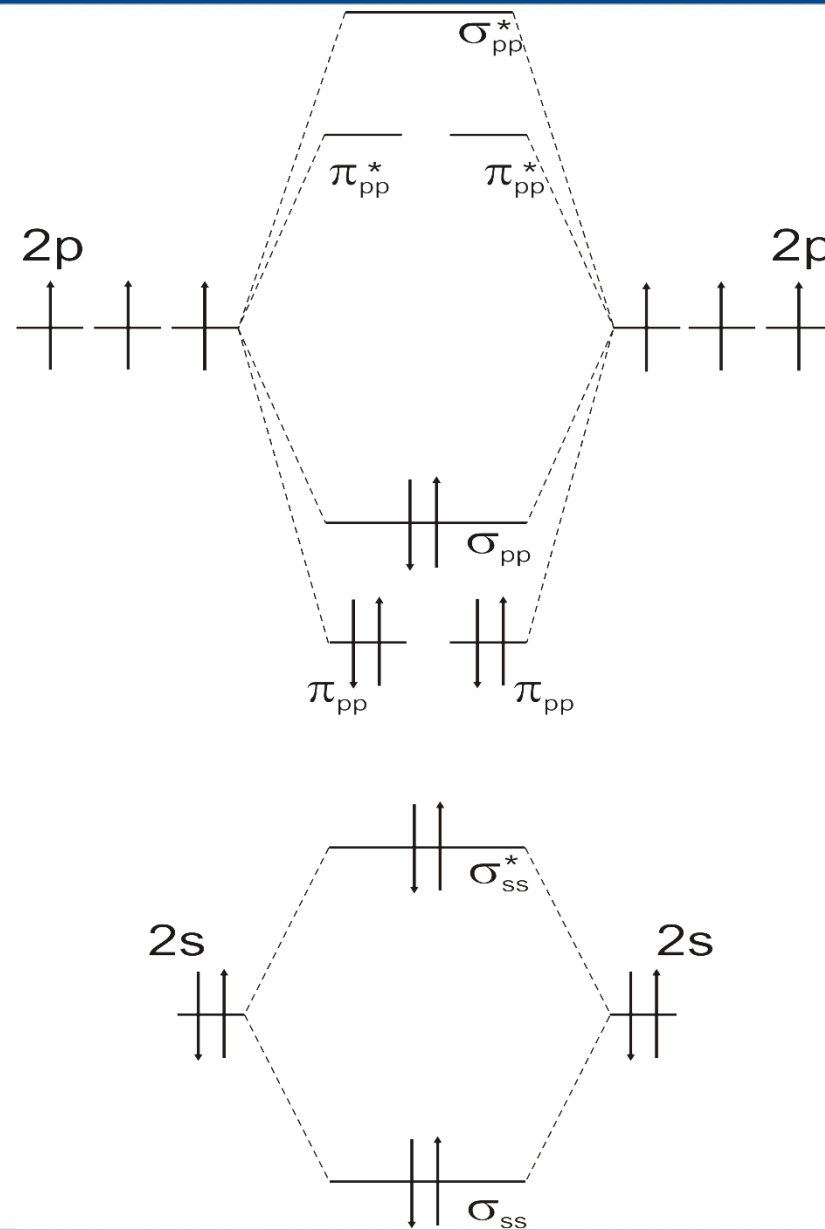
Zastosowanie:

Ciekły azot - środek chłodzący do uzyskiwania temperatur poniżej $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

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



Azot





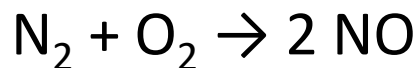
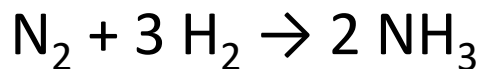
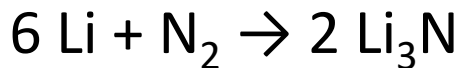
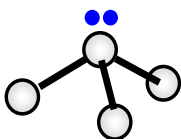
Azot

Reaktywność:

W temperaturze pokojowej jest bardzo mało aktywny

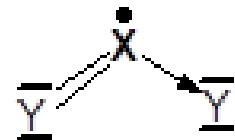
($E_{\text{wiązania NN}} = 944 \text{ kJ/mol}$).

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

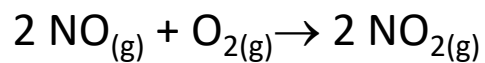
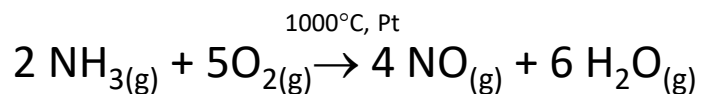
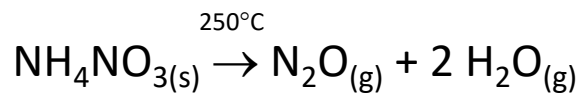




Tlenki i kwasy tlenowe azotu



TLENEK		KWAS	
WZÓR	NAZWA	WZÓR	NAZWA
N ₂ O ₅	tlenek azotu(V)	HNO ₃	kwaz azotowy(V)
NO ₂	tlenek azotu(IV)	-	
N ₂ O ₄	tlenek azotu(IV)	-	
N ₂ O ₃	tlenek azotu(III)	HNO ₂	kwaz azotowy(III)
NO	tlenek azotu(II)	-	
N ₂ O	tlenek azotu(I)	H ₂ N ₂ O ₂	kwaz azotowy(I)



N₂O₃ (intensywnie niebieska ciecz)
powstaje w wyniku oziębienia mieszaniny NO i NO₂

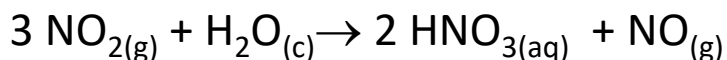
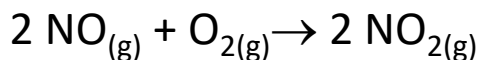
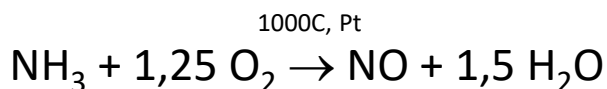




Produkcja HNO_3 w procesie Ostwalda



- Katalityczne utlenianie (spalanie) amoniaku w powietrzu do tlenku azotu(II)
- Utlenianie tlenku azotu(II) do tlenku azotu(IV)
- Absorpcja tlenku azotu(II) przez wodę i powstanie kwasu azotowego(V)



Siatki platynowo-rodowe



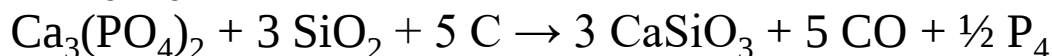


Fosfor

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



Otrzymywanie fosforu:



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

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

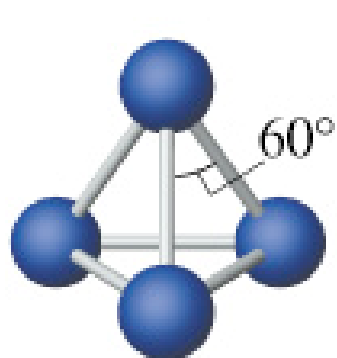


Fosfor czerwony —ciemnoczerwony proszek, nierozpuszczalny w wodzie, zwany fosforem bezpostaciowym.

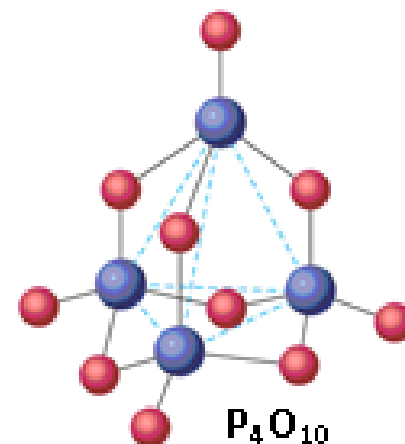
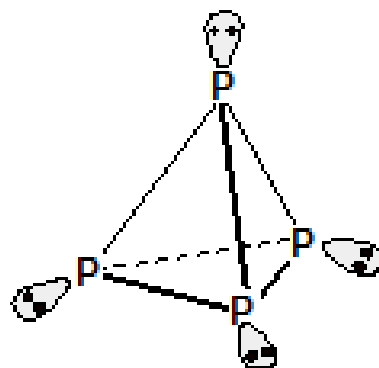
Jest jednym ze składników draski na pudełkach od zapalek.

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.

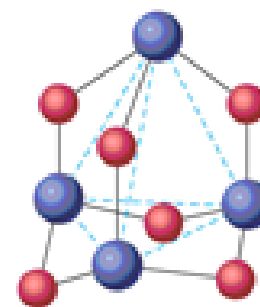
Fosfor fioletowy - powstaje w wyniku ogrzewania fosforu czerwonego w próżni w temperaturze ok. 550 °C. Nierozpuszczalny w żadnej substancji. Odmiana mało aktywna chemicznie.



model cząsteczki fosforu P_4



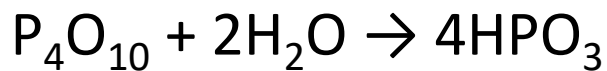
P_4O_{10}



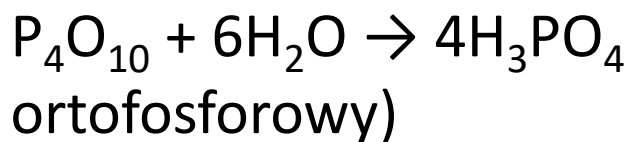
P_4O_6



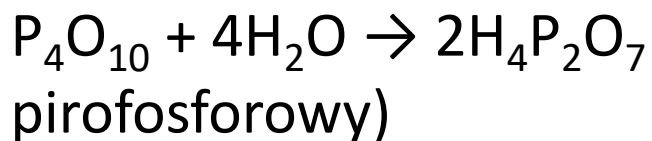
kwasy fosforowy(III)



kwasy metafosforowy



kwasy fosforowy(V) (kwasy

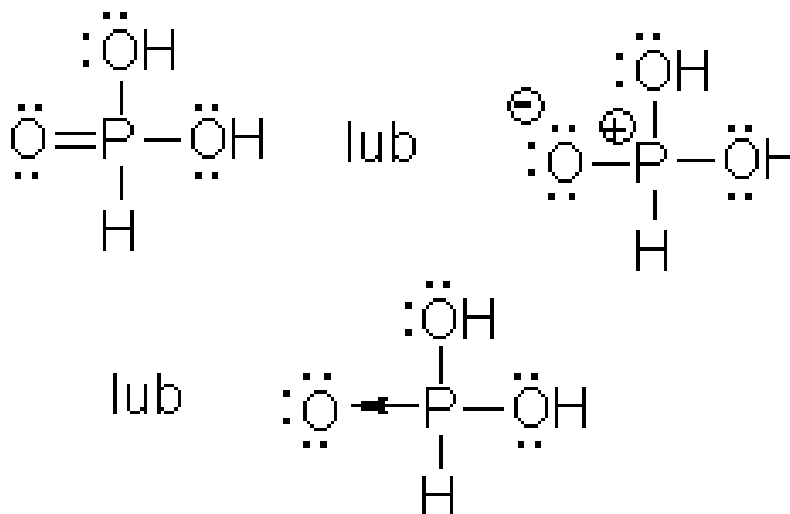


kwasy difosforowy(V) (kwasy



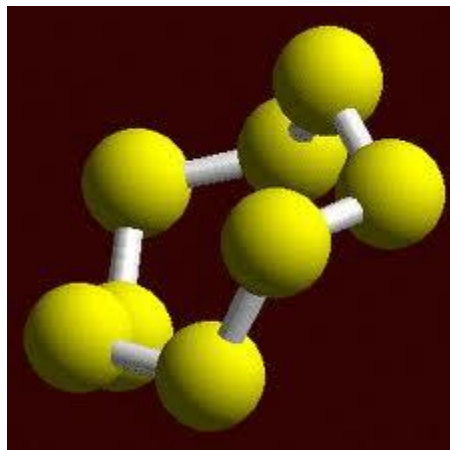
protonowość kwasu lub dawniej (a obecnie dość rzadko) zasadowość kwasu, to liczba zdolnych do odszczepienia w procesie dysocjacji elektrolitycznej jonów wodoru (protonów) z cząsteczki kwasu.

"Zasadowość" czy też protonowość kwasu jest równa liczbie grup O-H w strukturze kwasu tlenowego a nie w ogólnej liczbie atomów wodoru.





Tlenowce



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





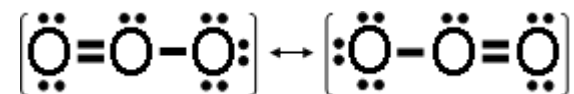
Ogólna charakterystyka

T
l
e
n
o
w
c
e

- 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 :

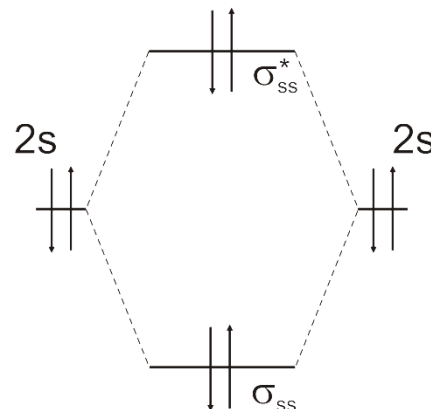
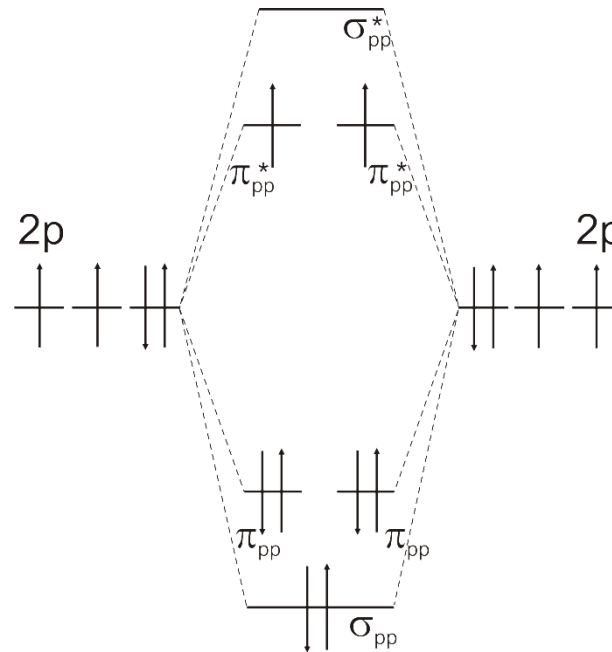
- skroplenie powietrza
- termicznego rozkładu KMnO_4 lub KClO_3

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 .



Przy działaniu
zewnętrznego pola
magnetycznego
substancje wykazują dwa
sposoby zachowania:
mogą być wciągane lub
wypychane z pola. W
pierwszym przypadku
mamy do czynienia z
substancją

paramagnetyczną, czyli
posiadający trwałe
moment magnetyczny.
W drugim przypadku –
może to być substancja
diamagnetyczna, to jest
niezawierająca trwałych
momentów
magnetycznych.”

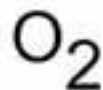




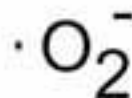
Cząsteczka:	konfiguracja	rzęd wiązania	długość wiązania [pm]
O_2^+	□ □ □ □ □ □ □ □ σ_{2s} σ_{2s}^* σ_{2p_z} π_{2p_x} π_{2p_y} $\pi_{2p_x}^*$ $\pi_{2p_y}^*$ $\sigma_{2p_z}^*$		112
O_2	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ □ σ_{2s} σ_{2s}^* σ_{2p_z} π_{2p_x} π_{2p_y} $\pi_{2p_x}^*$ $\pi_{2p_y}^*$ $\sigma_{2p_z}^*$	2	121
O_2^-	□ □ □ □ □ □ □ □ σ_{2s} σ_{2s}^* σ_{2p_z} π_{2p_x} π_{2p_y} $\pi_{2p_x}^*$ $\pi_{2p_y}^*$ $\sigma_{2p_z}^*$		133
O_2^{2-}	□ □ □ □ □ □ □ □ σ_{2s} σ_{2s}^* σ_{2p_z} π_{2p_x} π_{2p_y} $\pi_{2p_x}^*$ $\pi_{2p_y}^*$ $\sigma_{2p_z}^*$		149



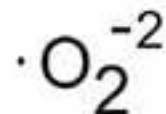
Oxygen



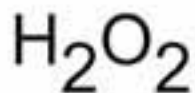
Superoxide anion



Peroxide



Hydrogen Peroxide



Hydroxyl radical

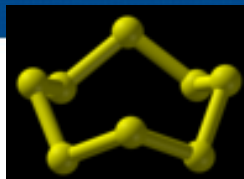
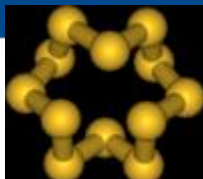
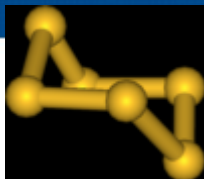


Hydroxyl ion





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 kryształach.

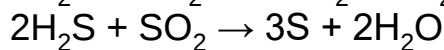
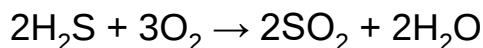
Siarka rombowa przechodzi w jednoskośną w wyniku ogrzania do temperatury 368,7K.

Siarka rodzima



Otrzymywanie siarki elementarnej:

- Wydobycie siarki rodzimej
- Oczyszczanie gazu ziemnego z H_2S



Bezpostaciowa
siarka plastyczna

- Ogrzewanie pirytu





JAGIELLONIAN UNIVERSITY
IN KRAKOW

MATERIALS AND SURFACE
CHEMISTRY GROUP

Dr Gabriela Grzybek





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.





Helowce

Gazy szlachetne

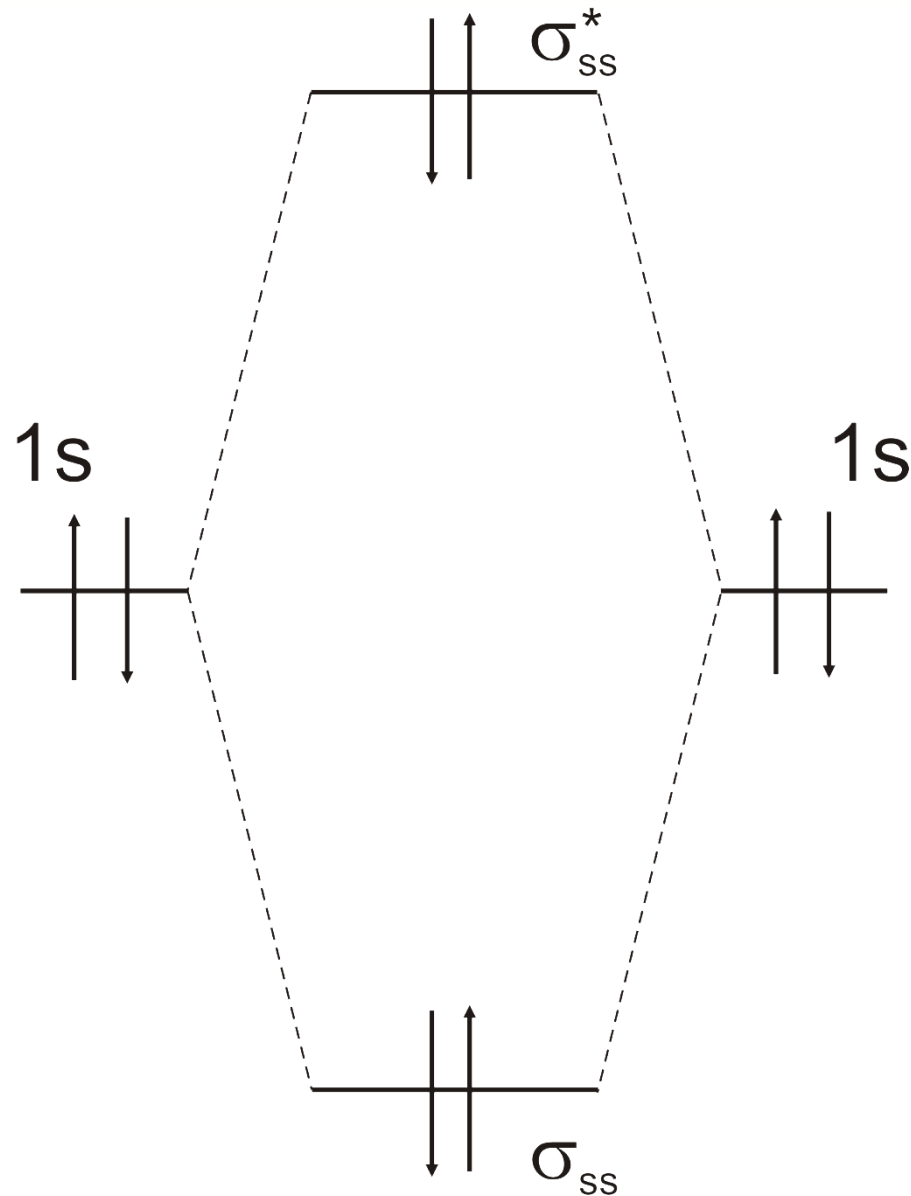
He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn



Ogólna charakterystyka

H
e
l
o
w
c
e

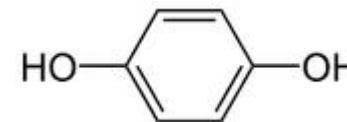
- Konfiguracja: $1s^2$ dla helu oraz ns^2np^6 – bardzo trwałe konfiguracje
- Nietale; bezbarwne gazy bez smaku i zapachu
- Najbardziej rozpowszechniony jest argon i hel (produkty przemian promieniotwórczych)
- Występują w przyrodzie w postaci wolnej, są praktycznie bierne chemicznie – wypełnione orbitale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





Reaktywność

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



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



Napełnianie balonów (hel);

stosowany przez nurków (mieszanina helu i tlenu); technika oświetleniowa

H
e
l
o
w
c
e
– napełnianie żarówek (krypton i ksenon – im większa masa gazu
ochronnego tym powolniejsze jest parowanie metalu);

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





BIBLIOGRAFIA:

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

B. P. Atkins, „Chemia Ogólna”, PWN 2012

<http://www.ask.com>

www.wikipedia.pl

www.zchsiarkopol.pl