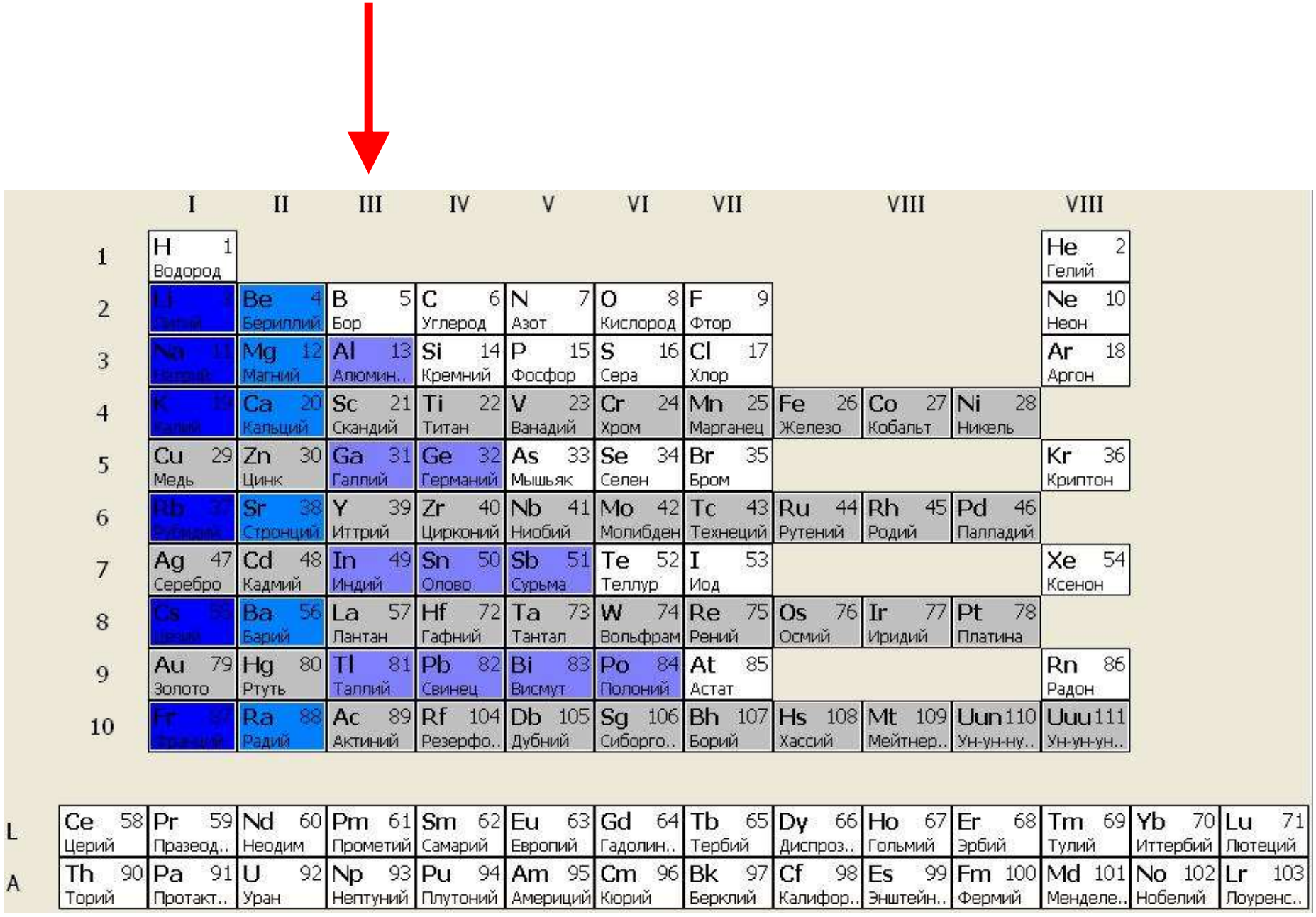
Бор и подгруппа алюминия.

В.В.Загорский

Лекция курса

«Общая и неорганическая химия»

для 11-х классов СУНЦ

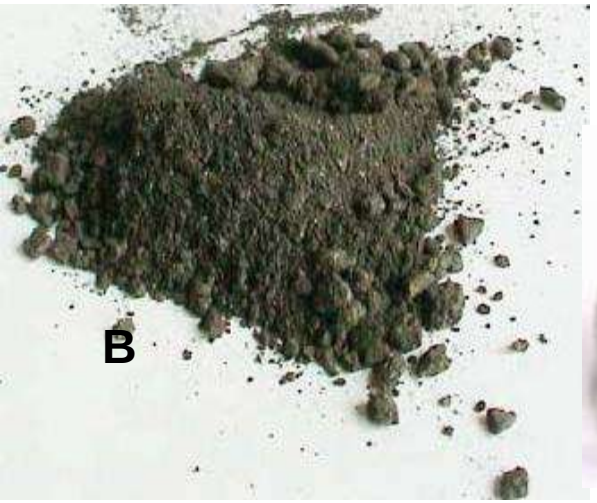


	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			VIII
1	H 1 Водород										He 2 Гелий
2	Li 3	Be 4 Бериллий	B 5 Бор	C 6 Углерод	N 7 Азот	O 8 Кислород	F 9 Фтор				Ne 10 Неон
3	Na 11	Mg 12 Магний	Al 13 Алюмин..	Si 14 Кремний	P 15 Фосфор	S 16 Сера	Cl 17 Хлор				Ar 18 Аргон
4	K 19	Ca 20 Кальций	Sc 21 Скандий	Ti 22 Титан	V 23 Ванадий	Cr 24 Хром	Mn 25 Марганец	Fe 26 Железо	Co 27 Кобальт	Ni 28 Никель	
5	Cu 29 Медь	Zn 30 Цинк	Ga 31 Галлий	Ge 32 Германий	As 33 Мышьяк	Se 34 Селен	Br 35 Бром				Kr 36 Криптон
6	Rb 37	Sr 38 Стронций	Y 39 Иттрий	Zr 40 Цирконий	Nb 41 Ниобий	Mo 42 Молибден	Tc 43 Технеций	Ru 44 Рутений	Rh 45 Родий	Pd 46 Палладий	
7	Ag 47 Серебро	Cd 48 Кадмий	In 49 Индий	Sn 50 Олово	Sb 51 Сурьма	Te 52 Теллур	I 53 Иод				Xe 54 Ксенон
8	Cs 55	Ba 56 Барий	La 57 Лантан	Hf 72 Гафний	Ta 73 Тантал	W 74 Вольфрам	Re 75 Рений	Os 76 Осмий	Ir 77 Иридий	Pt 78 Платина	
9	Au 79 Золото	Hg 80 Ртуть	Tl 81 Таллий	Pb 82 Свинец	Bi 83 Висмут	Po 84 Полоний	At 85 Астат				Rn 86 Радон
10	Fr 87	Ra 88 Радий	Ac 89 Актиний	Rf 104 Резерфо..	Db 105 Дубний	Sg 106 Сиборго..	Bh 107 Борий	Hs 108 Хассий	Mt 109 Мейтнер..	Uun 110 Ун-ун-ну..	Uuu 111 Ун-ун-ун..

L	Ce 58 Церий	Pr 59 Празеод..	Nd 60 Неодим	Pm 61 Прометий	Sm 62 Самарий	Eu 63 Европий	Gd 64 Гадолин..	Tb 65 Тербий	Dy 66 Диспрос..	Ho 67 Гольмий	Er 68 Эрбий	Tm 69 Тулий	Yb 70 Иттербий	Lu 71 Лютеций
A	Th 90 Торий	Pa 91 Протакт..	U 92 Уран	Np 93 Нептуний	Pu 94 Плутоний	Am 95 Америций	Cm 96 Кюрий	Bk 97 Берклий	Cf 98 Калифор..	Es 99 Энштейн..	Fm 100 Фермий	Md 101 Менделе..	No 102 Нобелий	Lr 103 Лоуренс..

Бор и подгруппа алюминия

Свойства простых веществ					
	B	**Al**	**Ga**	**In**	**Tl**
Температура плавления, ^0C	2300	660	30	156	303
Температура кипения, ^0C	2550	2467	2227	2047	1457
Радиус атома, пм (10^{-12} м)	88	143	122	163	170
Радиус иона $Э^{3+}$, пм	23	57	62	92	105

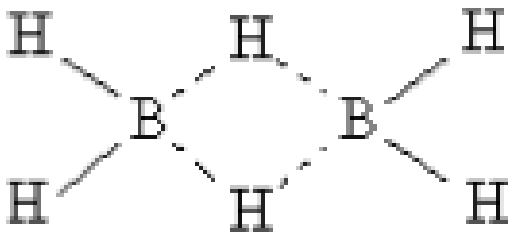


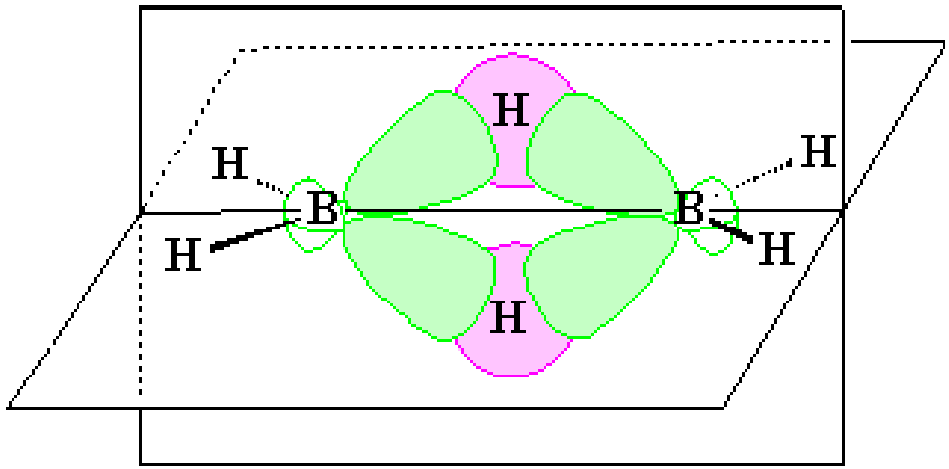
Оксиды с наибольшей энтальпией образования

Оксид (г/моль)	**ΔH**обр., кДж/моль	**ΔH**обр., кДж/г
Li_2O (30)	-591	-19,7
BeO (25)	-599	-24,0
B_2O_3 (70)	-1270	-18,1
CO_2 (44)	-394	-9,0
Na_2O (62)	-410	-6,6
MgO (40)	-602	-15,0
Al_2O_3 (102)	-1676	**-16,4**
SiO_2 (60)	-906	-15,1

База данных Термические Константы Веществ
http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html

Бораны. Диборан





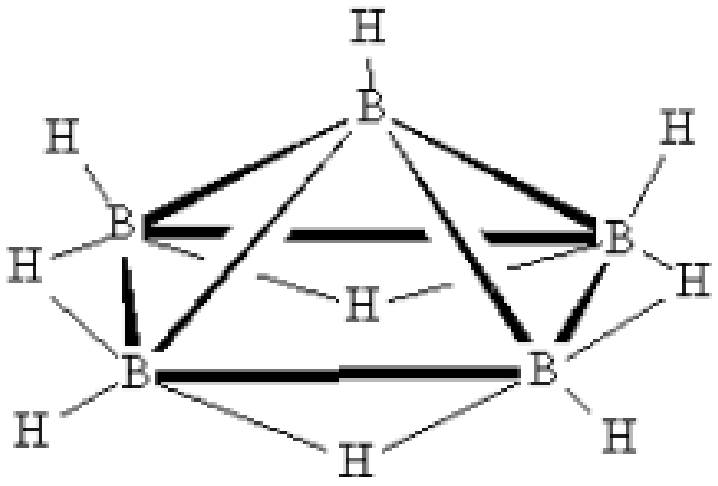
Теплоты сгорания:

у B_2H_6 выделяется 2025 кДж/моль,

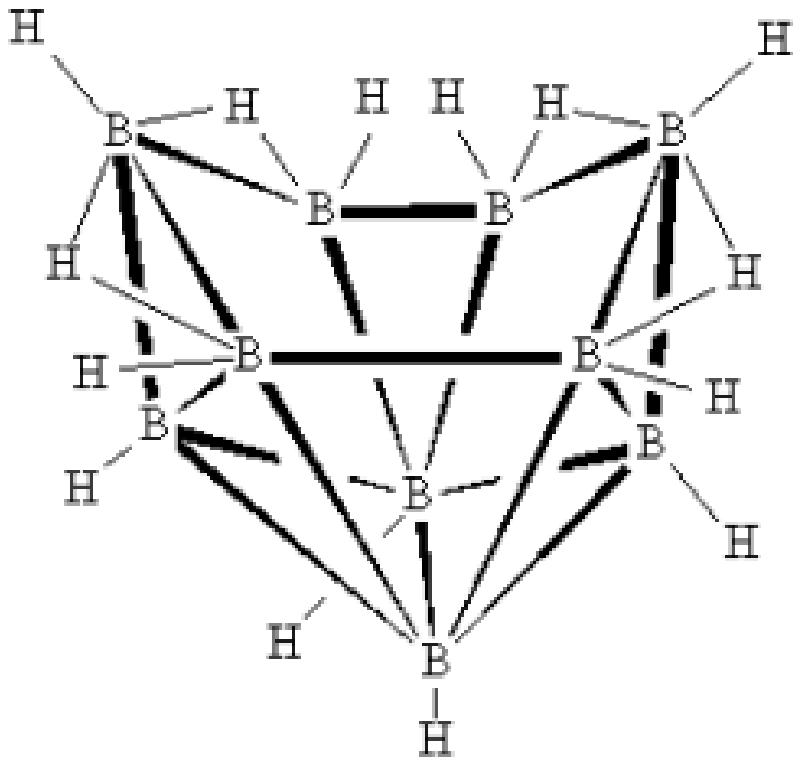
а у C_2H_6 – всего лишь 1425 кДж/моль)

Левицкий М.М., Леменовский Д.А. Выдающиеся соединения органической химии.
Карборан Интернет: http://www.1september.ru/ru/him/99/no44_1.htm

Бораны. Пентаборан и декаборан
Бор – пятивалентный (?!) элемент 2-го периода



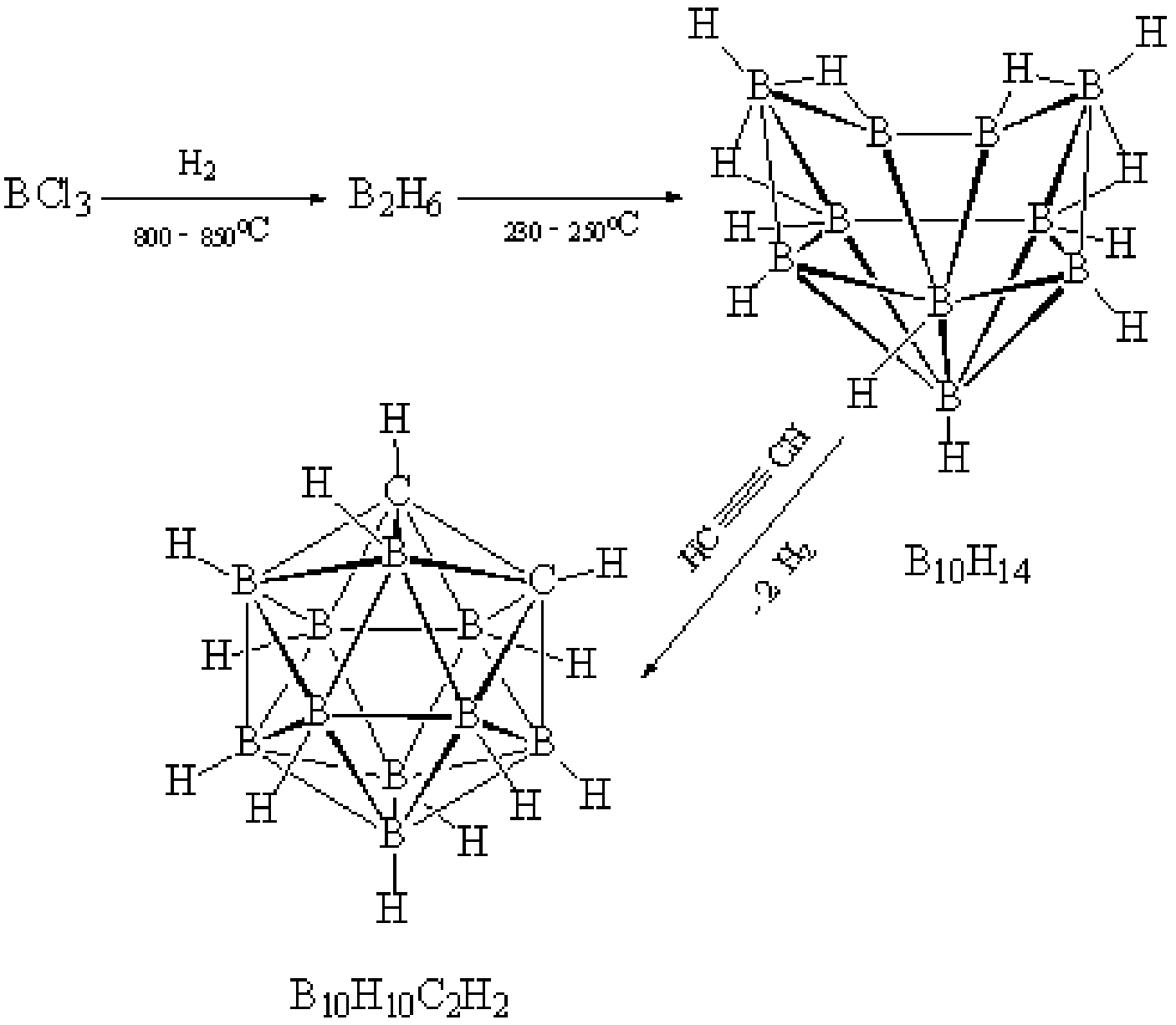
пентаборан B_5H_9



декаборан $B_{10}H_{14}$

Левицкий М.М., Леменовский Д.А. Выдающиеся соединения органической химии.
Карборан Интернет: http://www.1september.ru/ru/him/99/no44_1.htm

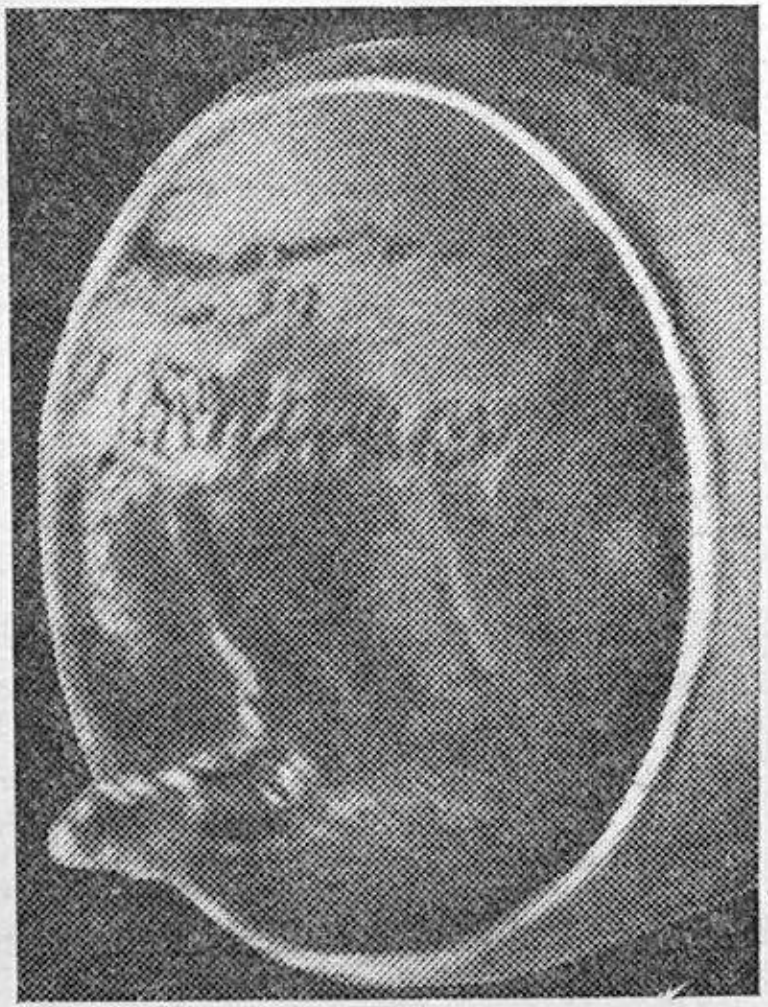
Синтез карборана



http://www.krugosvet.ru/articles/112/1011289/1011289a1.htm

Карбораны в качестве ракетного топлива

Отложения окиси бора на стенках сопла реактивного аппарата



Популярная библиотека химических элементов Т.1

Соединения бора и азота, изоэлектронные углеводородам

Углеводород	Боразотное соединение
CH_3-CH_3	BH_3-NH_3
CH_2=CH_2	BH_2=NH_2
CH≡CH	BH≡NH
C_6H_6	$B_3N_3H_6$

Получение боразола $\mathbf{B_3N_3H_6}$

(температура плавления -56^0, кипения $+55^0$C) :

$$\mathbf{3\ B_2H_6 + 6\ NH_3 \rightarrow 2\ B_3N_3H_6 + 12\ H_2}$$

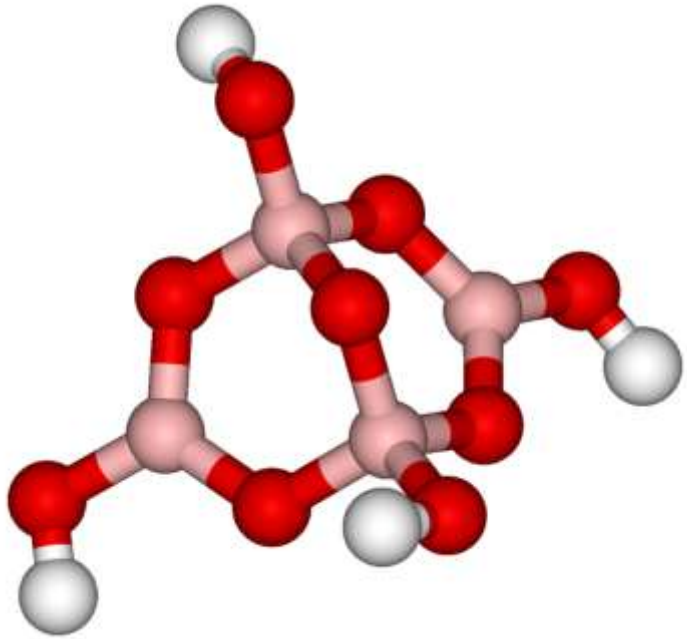
Боразон **BN** («эльбор») сохраняет свою твердость при температуре до 2000^0C (алмаз на воздухе сгорает при 800^0C).

Бораты

Борная кислота ($К_1 = 6*10^{-10}$):

$$B(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow [B(OH)_4]^- + H^+$$

$$4\ H_3BO_3 + 2\ NaOH + 3\ H_2O = Na_2B_4O_7*10H_2O$$ Бура

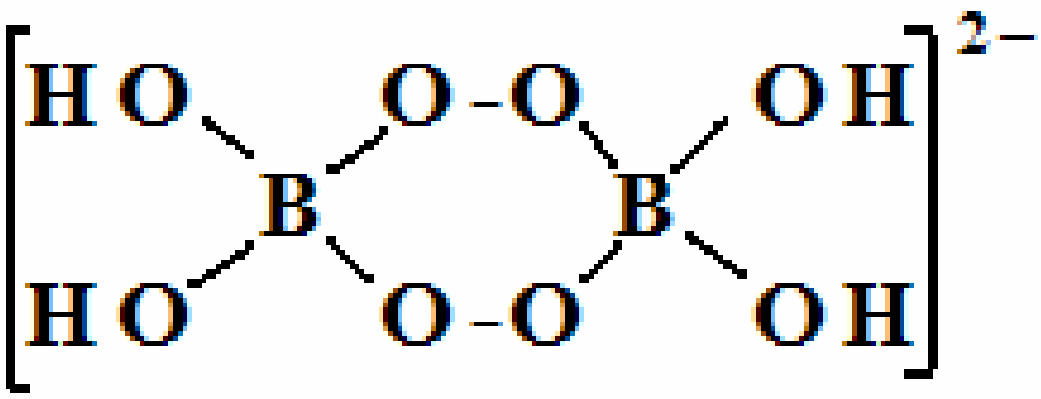


Структура аниона $[B_4O_5(OH)_4]_2-$ в буре (Википедия)

Бораты

Пероксоборат $Na_2B_2O_6*2H_2O$

$[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$



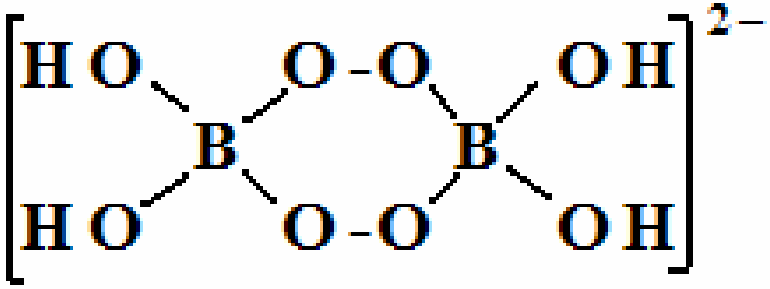
Пероксобораты

СОСТАВ:
натриевый перборат (>30%),
сода карбонат 5—15%,
ультрамарин,
оптический отбеливатель,
отдушка.

Пероксоборат

$Na_2B_2O_6*2H_2O$

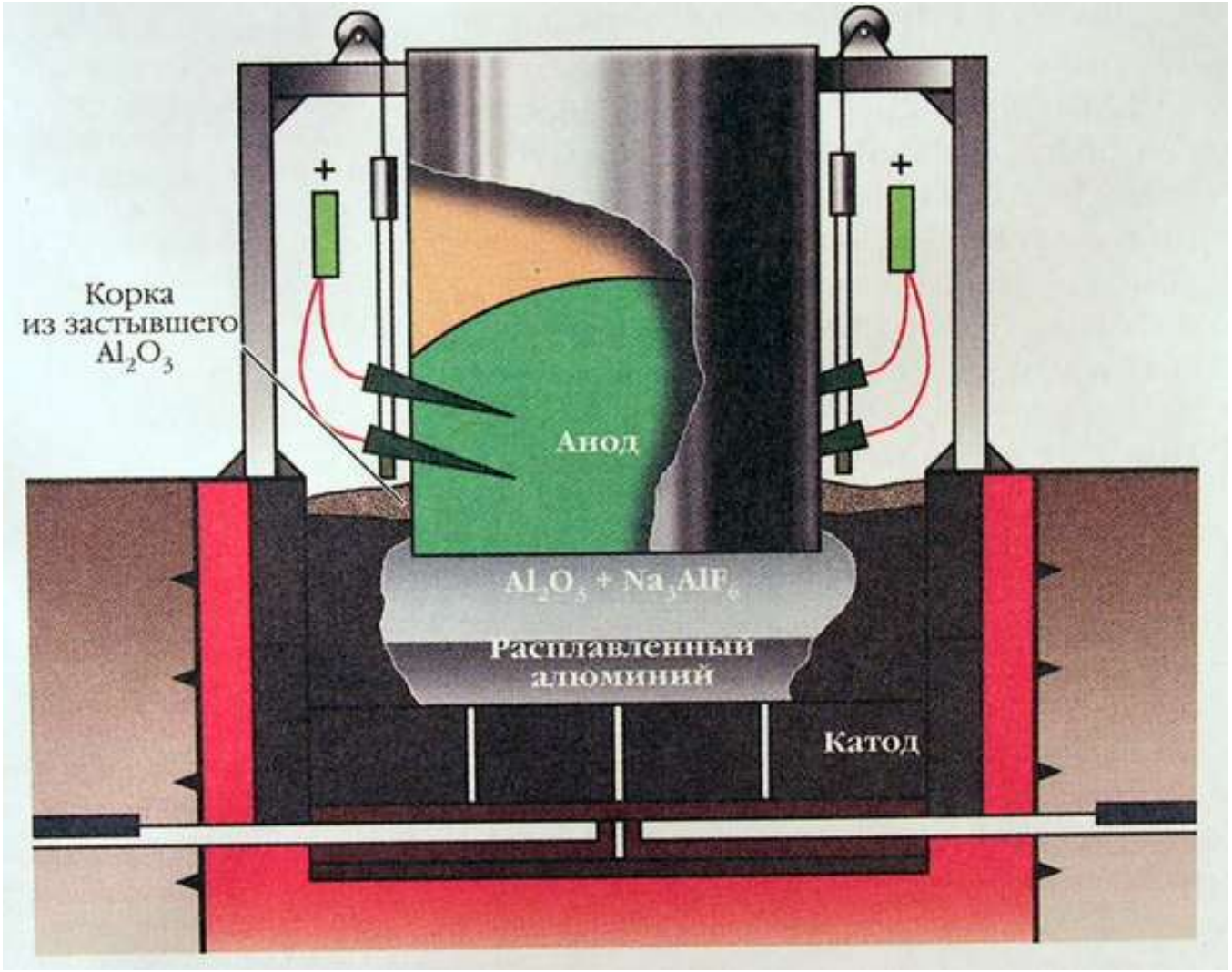
$[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$



Производство алюминия (1). Уральский алюминиевый завод

Производство алюминия (2). Электролизер

(рисунок.: Энциклопедия Аванта+, т. 17. Химия)



Электролиз раствора Al_2O_3 (2-8%) в криолите Na_3AlF_6

Производство алюминия (3). Параметры и экология

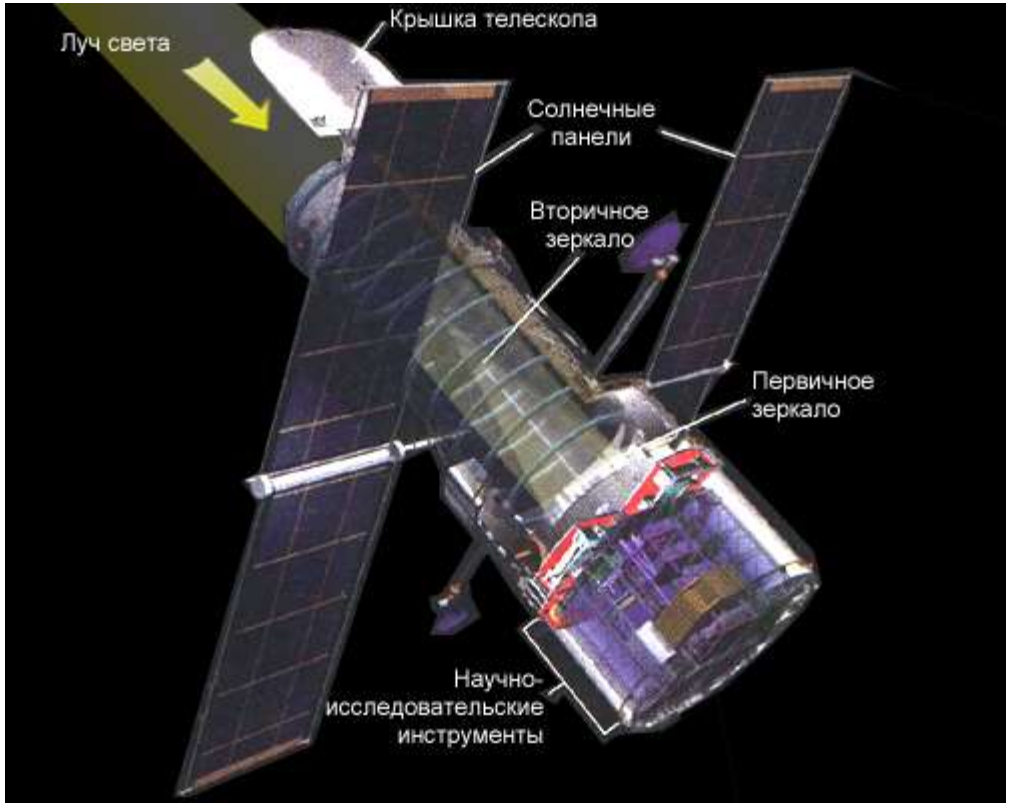
Сила тока в одном электролизере	60000 – 200000 А
Среднее напряжение электролиза	4,45 – 4,70 В
Температура расплава	945^0 – 970^0C
Суточная производительность одного электролизера	0,42 – 1,7 т
Расход электроэнергии на 1 т алюминия	15100 – 17300 кВт*ч
Расход глинозема на Al_2O_3 1 т алюминия	1,92 – 1,94 т
Расход угольных анодов на 1 т алюминия	520 – 620 кг
Расход (выброс) фторидов в пересчете на фтор	15 – 35 кг
Выброс углекислого газа на 1 т алюминия	1,9 – 2,3 т
Превышение ПДК по фторидам вблизи производства	3 – 100 раз

В 1991 году было проведено исследование жительниц пос. Надвоицы – рядом с алюминиевым заводом в Карелии. Заключение медиков: у женщин поселка число самопроизвольных выкидышей в **2,8 раза**, мёртворождений — в **3,8**, врождённых уродств — в **16,8**, нефропатии — в **2,8**, анемии беременных — в **2**, и гипоксии плода — в **9 раз** выше, чем в небольшом карельском городе Кемь, выбранным в качестве контрольного.

http://www.bellona.no/ru/international/ecopravo/35772.html

Металлический алюминий. Зеркала

Орбитальный телескоп-рефлектор “Хаббл” массой более 12 т использует стеклянное зеркало диаметром 2,4 м, покрытое слоем Al толщиной 70 нм, с защитным слоем MgF_2 толщиной 25 нм



Металлический алюминий. Ракетное топливо и алюмотермия

$$6\ NH_4ClO_4 + 10\ Al = 3\ N_2 + 9\ H_2O + 6\ HCl + 5\ Al_2O_3$$

Алюмотермия:

$Fe_2O_3 + 2\ Al = Al_2O_3 + 2\ Fe$ $\quad \Delta H = -854$ кДж

$3\ K_2O + 2\ Al = Al_2O_3 + 6\ K$ $\quad \Delta H = -590$ кДж

Изделия из алюминиевых сплавов. Стратегический бомбардировщик ТУ-160

Максимальная взлетная масса	275000 кг.
Максимальная масса боевой нагрузки	До 40000 кг.
Максимальная скорость полета	2200 км/ч
Потолок	18000 м.
Дальность полета	12300 км.

58% конструкции самолета выполнено из алюминиевых сплавов, (плотн. Al 2,7) 38% — из титановых, 15% — из высококачественных стальных сплавов (пл Ti 4,5) и 3% — из композиционных материалов

http://cherry-m.chat.ru/air_02r.htm

Изделия из алюминиевых сплавов

M551 Sheridan

http://www.armsgallery.com.ru/usa_m551.htm

ТАКТИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ танка ШЕРИДАН	
Боевая масса, т, экипаж	15,8; танк плавающий, 4 человека
Размеры, м	Высота — 2270 мм по крыше башни; 2950 мм полная
Основное вооружение	152-мм орудие М81, пулеметы 12,7 и 7,62
Боекомплект	10 ракет "Шиллела" и 20 артвыстрелов
Максимальная скорость	70 км/ч; 5,8 км/ч (на плаву)
Запас хода / двигатель	600 км / 220 кВт
Броневая защита	противопульная

Реакция алюминия и его солей

Растворение защитной пленки:

$$Al_2O_3 + 6\ HCl = 2\ AlCl_3 + 3\ H_2O$$

$$Al_2O_3 + 6\ NaOH + 3\ H_2O = 2\ Na_3[Al(OH)_6]$$

Далее алюминий реагирует с кислотой и щелочью как амфотерный металл и с водой (E_0 -1,66 В):

$$Al + 3\ HCl = AlCl_3 + 1{,}5\ H_2\uparrow$$

$$Al + 3\ NaOH + 3\ H_2O = Na_3[Al(OH)_6] + 1{,}5\ H_2\uparrow$$

$$Al + 3\ H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 1{,}5\ H_2\uparrow$$

$$AlCl_3 + 3\ NaOH = Al(OH)_3 + 3\ NaCl$$

$$Al(OH)_3 + 3\ NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$$

Гидролиз солей алюминия

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + OH_3^+, \quad K = 1{,}12 \cdot 10^{-5}$$

$$[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)_2(OH_2)_4]^{+} + OH_3^+$$

$$2[Al(OH_2)_5OH]^{2+} \rightleftarrows \left[\begin{array}{cccccc} & OH_2 & H & OH_2 & & \\ H_2O & & O & & OH_2 & \\ & Al & & Al & & \\ H_2O & & O & & OH_2 & \\ & OH_2 & H & OH_2 & & \end{array}\right]^{4+} + 2H_2O$$

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М., 1988

pH осаждения гидроксида алюминия из водного раствора	
3,3	Начало осаждения из 1 М раствора
4,0	Начало осаждения из 0,01 М раствора
5,2	Практически полное осаждение (концентрация < 10^{-5} М)
7,8	Начало растворения осадка
10,8	Полное растворение осадка

Открытие галлия

	Экаалюминий	Галлий
	Д.И.Менделеев, 1869	Л.де Буабодран, 1875
Атомный вес	около 68	69,7
Удельный вес	около 6	5,9
Температура плавления	ниже 100^0C	$29,7^0$C
Атомный объем	11,5	11,8
Соединения	$EaCl_3$, Ea_2O_3 ...	$GaCl_3$, Ga_2O_3 ...

В лекции использованы иллюстрации из эл. учебника «1С Химия для всех – XXI»

Алюмотермия Termit07-t3V1 02:14

$$Fe_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Fe + Q$$

Гал-терм

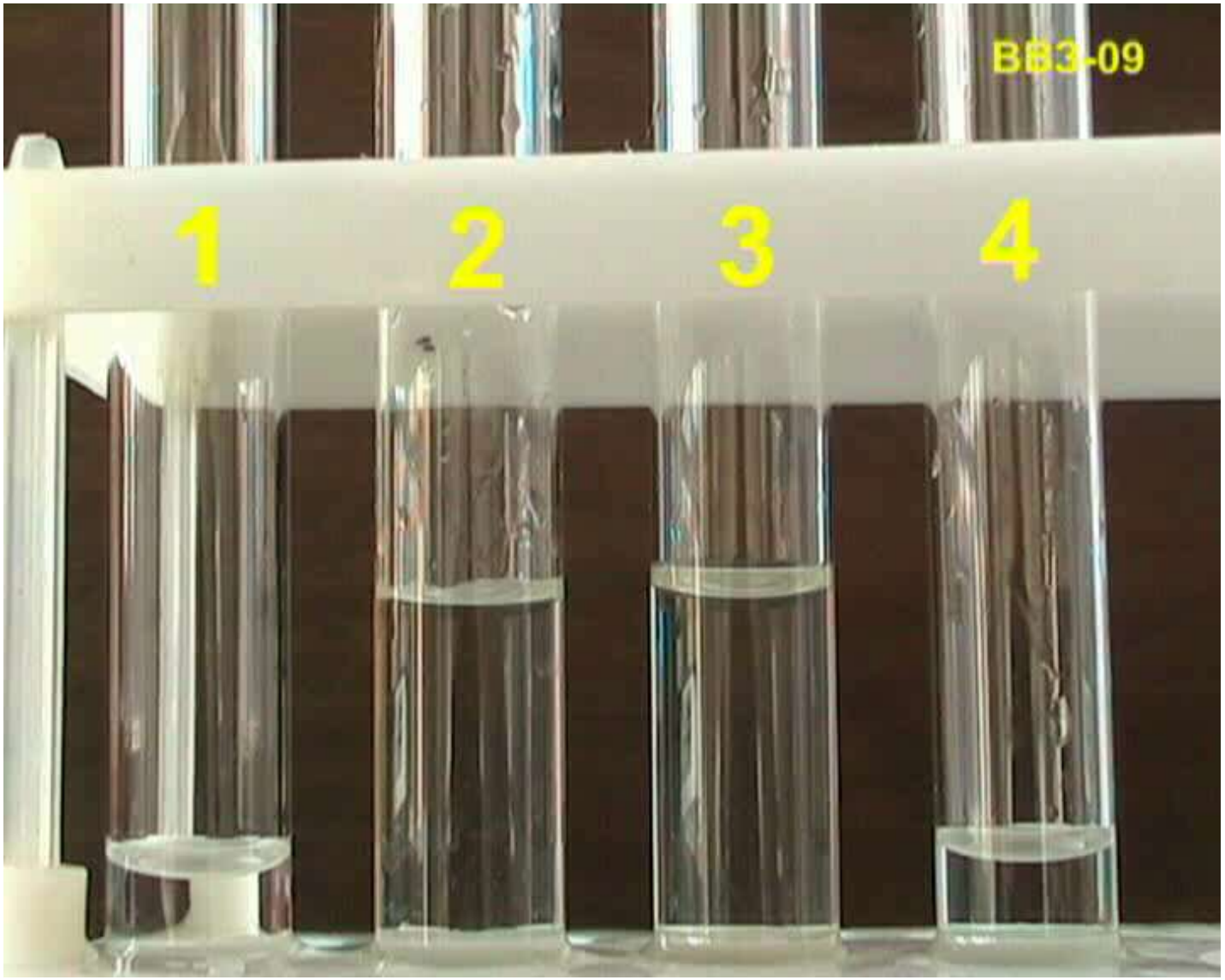
Реакция алюминия с кислотой и щелочью Al-OH-H-t 1 : 41

AlOHH24-t 0 : 50

Разрушение защитной пленки Al_2O_3 амальгамой AlHg01t-t.avi 1:55

Реакция соли алюминия со щелочью Al-OH-09-tt2w72p 0:32

$Al^{3+} + 3\ OH^- = Al(OH)_3$; $Al(OH)_3 + 3\ OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}$



Расчет pH 0,1 М раствора хлорида алюминия

Уравнение гидролиза $AlCl_3$ (1 ступень):

$$AlCl_3 + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)Cl_2 + HCl$$

В ионном виде:

$$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$$

$$Al(OH)^{2+} \Leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$$

$$K_{Al(III)} = 1,4 * 10^{-9} = \frac{[Al^{3+}][OH^-]}{[Al(OH)^{2+}]}$$

$$K_{гидр(I)} = \frac{[Al(OH)^{2+}][H^+]}{[Al^{3+}]} = \frac{[H^+]^2}{[AlCl_3]}$$

Расчет pH 0,1 М раствора хлорида алюминия (2)

$$K_{гидр(I)} = \frac{[Al(OH)^{2+}][H^+]}{[Al^{3+}]}$$

Умножаем и делим $K_{гидр(I)}$ на $[OH^-]$

$$K_{гидр(I)} = \frac{[Al(OH)^{2+}][H^+][OH^-]}{[Al^{3+}][OH^-]}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w \qquad \frac{[Al(OH)^{2+}]}{[Al^{3+}][OH^-]} = \frac{1}{K_{Al(III)}}$$

$$K_{гидр(I)} = \frac{[H^+]^2}{[AlCl_3]} = \frac{K_w}{K_{Al(III)}}$$

Расчет pH 0,1 М раствора хлорида алюминия (3)

$$K_{гидр(I)} = \frac{[H^+]^2}{[AlCl_3]} = \frac{K_w}{K_{Al(III)}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{Al(III)}}[AlCl_3]} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,4*10^{-9}}*0,1} =$$

$$= \sqrt{0,7*10^{-6}} = 0,85*10^{-3} \approx 10^{-3}$$

$$pH = -\lg [H^+] = 3$$