

Благородные газы Элементы 18 группы

Лекция 28

Элементы 18 группы

1 2 13 14 15 16 17 **18**

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

He – гелий, Ne – неон, Ar – аргон, Kr – криптон, Xe – ксенон, Rn – радон

[Благородные газы](#)

Свойства элементов

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ат. N	2	10	18	36	54	86
Эл. конф.	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Радиус пм	122	160	192	198	218	220
I_1 (эВ)	24.60	21.56	15.75	14.02	12.13	10.75
I_2 (эВ)	54.42	40.96	27.63	24.36	21.20	21.80
χ^{AR}	5.50	4.84	3.20	2.94	2.40	2.06
C.O.	0	0	0	0,(2)	0,2,4,6,8	0,2,(4),(6)

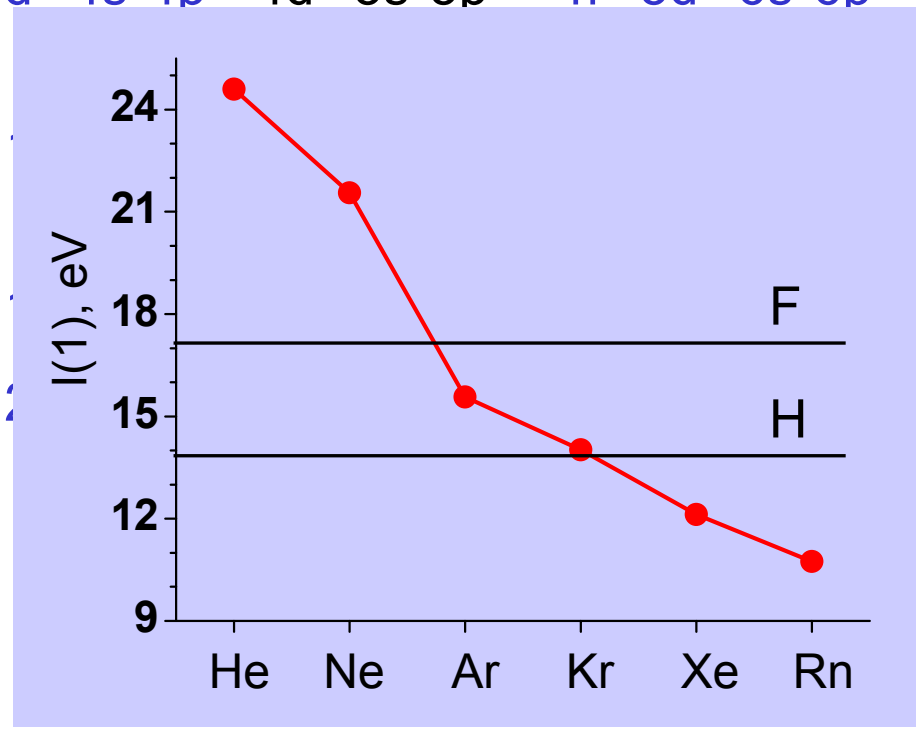
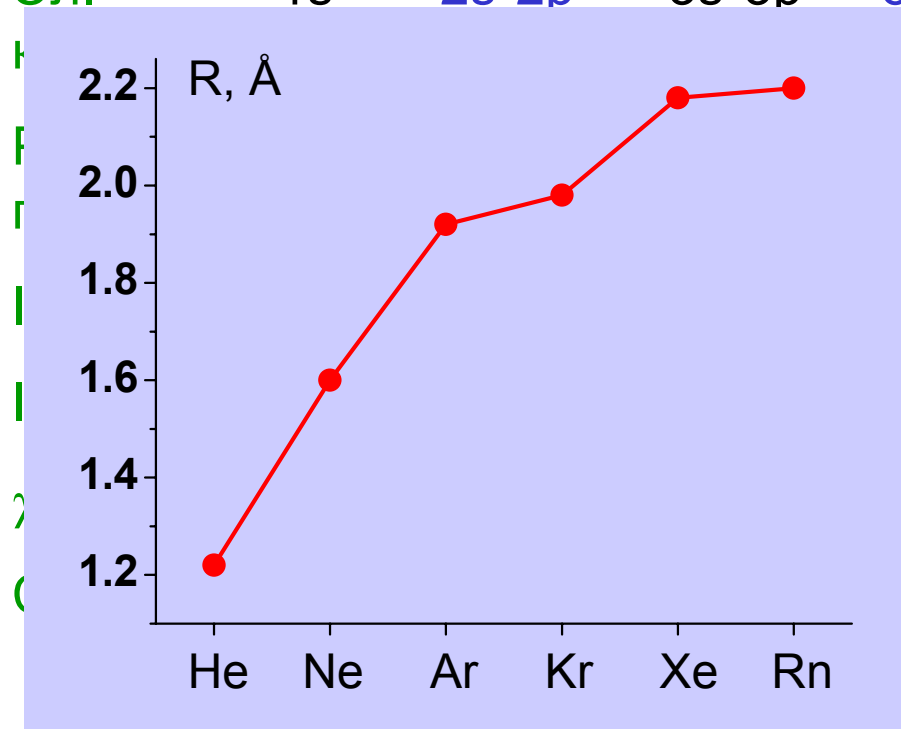
Свойства элементов

He Ne Ar Kr Xe Rn

Ат. N

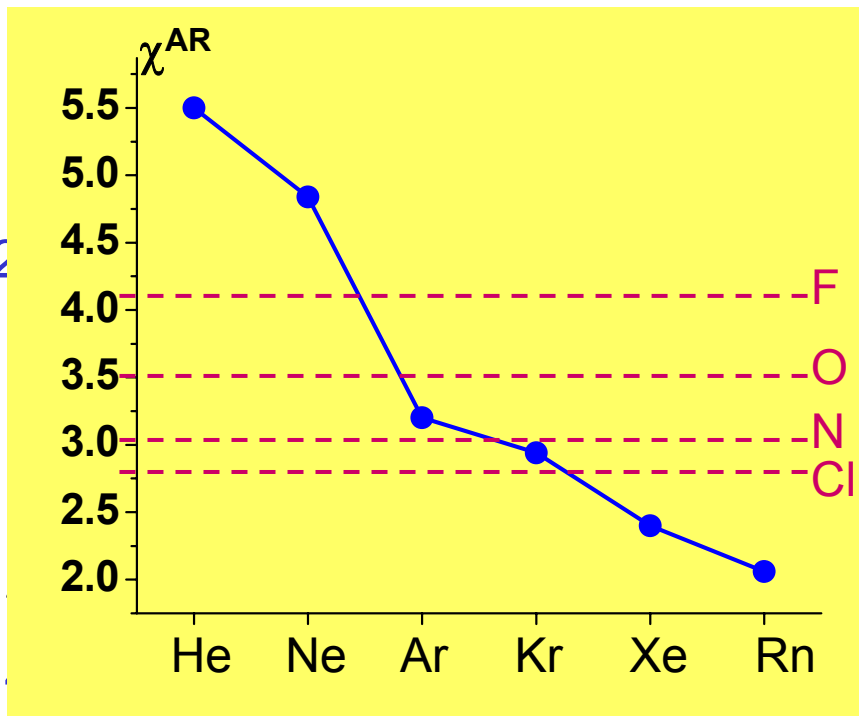
2 10 18 36 54 86

Эл. $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$ $3d^{10} 4s^2 4p^6$ $4d^{10} 5s^2 5p^6$ $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$



Свойства элементов

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ат. N	2	10	18	36	54	86
Эл. конф.	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Радиус пм	122	112	100	96	86	220
I_1 (эВ)	24.60	21.5	16.8	15.2	11.7	10.75
I_2 (эВ)	54.42	42.0	35.0	31.0	23.0	21.80
χ^{AR}	5.50	4.84	3.20	2.94	2.40	2.06
C.O.	0	0	0	0,(2)	0,2,4,6,8	0,2,(4),(6)



Физические свойства Ng

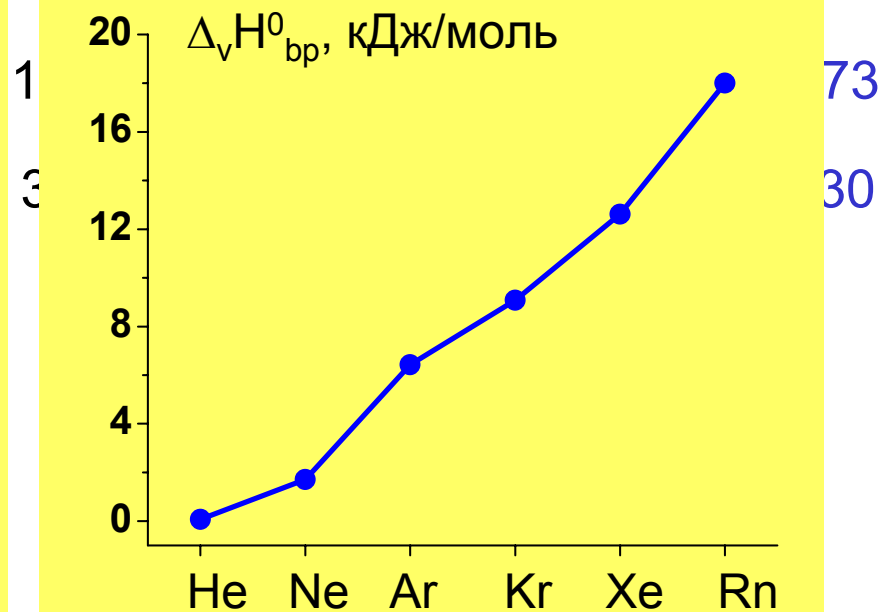
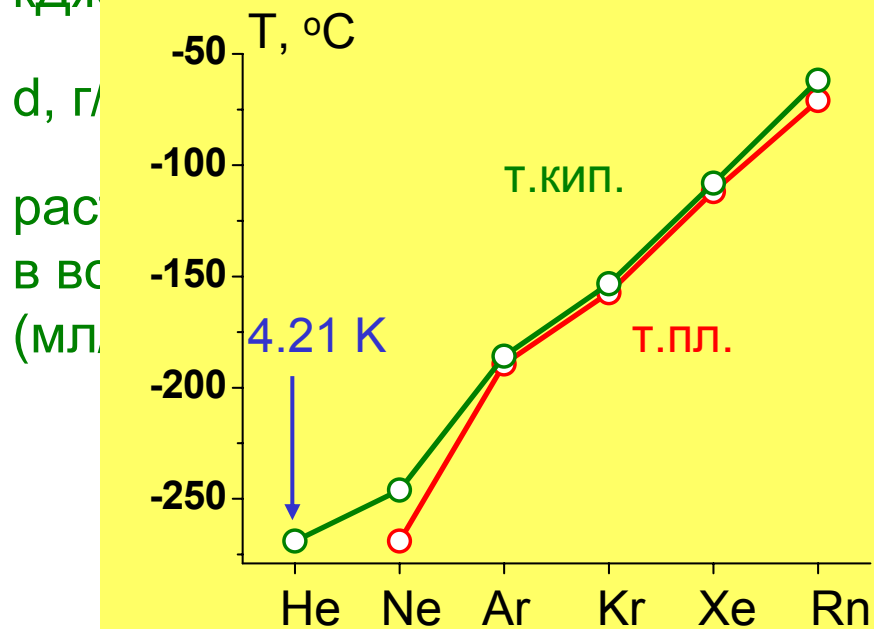
He Ne Ar Kr Xe Rn

Т.пл. (°C)	—	-269	-189	-157	-112	-71
Т.кип. (°C)	-268.94	-246	-185	-153	-108	-62
$\Delta_v H^0_{бр}$ кДж/моль	0.08	1.71	6.43	9.08	12.62	18.0
d, г/л (н.у.)	0.18	0.90	1.78	3.75	5.90	9.73
растворимость в воде при н.у. (мл/кг H ₂ O)	8.6	10.5	33.6	59.4	108.0	230

Физические свойства Ng

He Ne Ar Kr Xe Rn

Т.пл. (°C)	—	-269	-189	-157	-112	-71
Т.кип. (°C)	-268.94	-246	-185	-153	-108	-62
$\Delta_v H^0_{bp}$ кДж/моль	0.08	1.71	6.43	9.08	12.62	18.0



Физические свойства Ng

He Ne Ar Kr Xe Rn

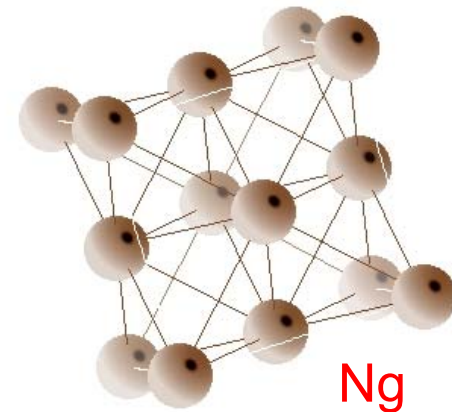
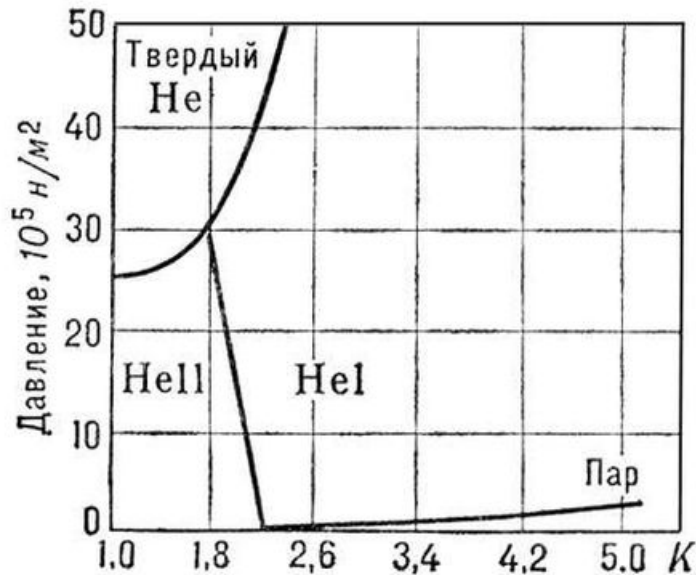
Т.пл. (°C)	—	-269	-189	-157	-112	-71
Т.кип. (°C)	-268.94	-246	-185	-153	-108	-62
$\Delta_v H^0_{bp}$ кДж/моль	0.08	1.71	6.43	9.08	12.62	18.0
d, г/л (н.у.)	0.18	0.90	1.78	3.75	5.90	9.73
растворимость в воде при н.у. (мл/кг H ₂ O)	8.6	10.5	33.6	59.4	108.0	230

Открытие Ng

1. **Аргон** (ленивый, недеятельный)
непрореагировавший остаток воздуха
Рамсэй, Рэлей, 1892
2. **Гелий** (солнечный)
анализ солнечного спектра. Локьер, 1894
3. **Криптон** (скрытный, секретный)
фракционирование воздуха. Рамсэй, 1898
4. **Неон** (новый)
спектральный анализ фракционированного воздуха
Рамсэй, 1898
5. **Ксенон** (чужой, странный)
спектральный анализ фракционированного воздуха
Рамсэй, 1898
6. **Радон** (аналог радия)
в продуктах распада радия. Резерфорд, Содди, 1901

Строение Ng

1. **Ng** одноатомны в газовой и жидкой фазах, имеют кристаллическую решетку меди в твердой фазе.
2. **He** демонстрирует особый тип поведения при низких t°



0-вариантные
равновесия:

[He-I_ж, He-II_ж, тв
He-I_ж, He-II_ж, газ

λ -точка (2.19 K)

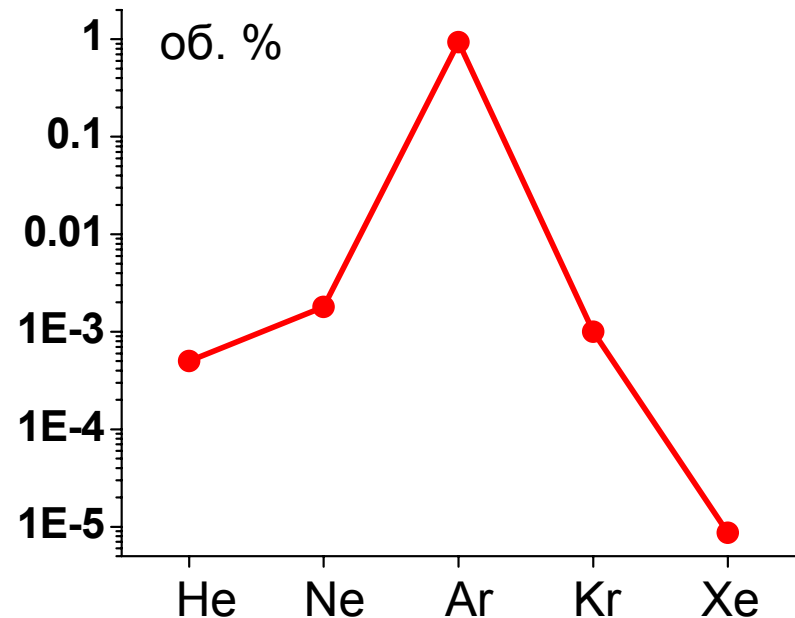
He-II – сверхтекучесть, высокая теплопроводность

Распространение Ng

1. **He** – 2й по распространенности элемент Вселенной
Всегда присутствует в природном газе в результате α -распада, до 7 об.%
2. **Ar** – 0.93% в атмосфере
3. **Ne, Kr, Xe** – следовые количества в атмосфере
4. **Rn** – в продуктах распада ^{238}U

Содержание Ng в атмосфере, %

He	0.00052
Ne	0.0018
Ar	0.93
Kr	0.0011
Xe	0.0000087



Получение и применение Ng

1. He, Ar из природного газа, после сжижения остальных компонентов
 2. Ne остаток после сжижения воздуха
 3. Kr, Xe селективная адсорбция воздуха углем
-

1. He, Ar – создание инертной атмосферы в лаборатории и на производстве
2. He – как легкий, негорючий газ, охладитель, в дыхательной смеси для глубоководных работ
3. Ne, Kr, Xe – в разрядных лампах
4. Ar – наполнитель ламп накаливания
5. Rn – в медицине
6. XeF₂ – как лабораторный окислитель
7. Xe – в ракетном топливе нового поколения

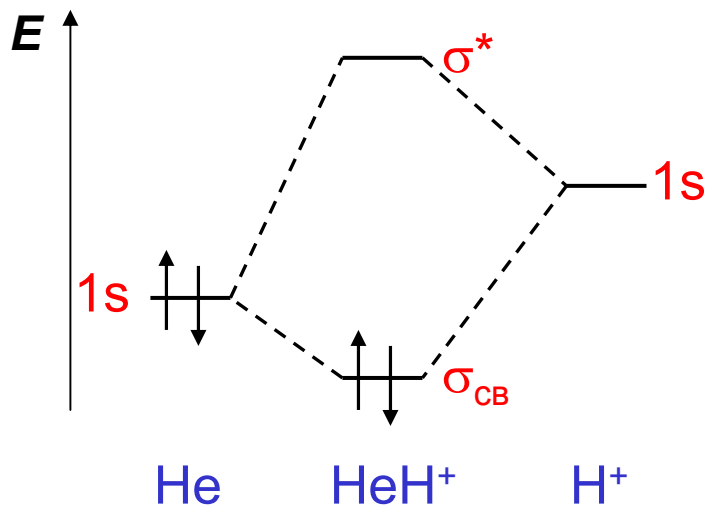
Соединения Ng

1. Короткоживущие ионы, содержащие Ng. Существуют только в газовой фазе при пониженном давлении
2. Клатраты Ng. Устойчивы при н.у. Не содержат химической связи между атомами Ng и клатратной решеткой, кроме ван-дер-Ваальсова взаимодействия.
3. Истинные химические соединения. Образованы в основном Xe с наиболее электроотрицательными элементами – F, O, реже – N, Cl, C.

Короткоживущие ионы Ng

1. HeH⁺

впервые получен в 1925 г.



к.с. = 1, но:
малая устойчивость из-за
малой поляризуемости



стремление к распаду с
образованием He⁰

2. Гомоатомные катионы

	He ₂ ²⁺	Ne ₂ ²⁺	Ar ₂ ²⁺	Kr ₂ ²⁺	Xe ₂ ²⁺
E _{дисс.} кДж/моль	228.0	130.9	122.2	110.9	99.2
	—————→				
	уменьшение устойчивости				

Клатраты Ng

1. Клатраты построены по типу «гость-хозяин»

Ng – гость, заключенный в решетку хозяина, не связанный с ним ковалентными связями

2. Типы клатратов Ng:

а) с водой



Ar—Rn



Ar—Rn

б) с гидрохиноном



Ar—Xe

в) с фенолом



Xe, Rn



Ar, Kr

г) с пара-хлорфенолом



Xe, Rn

д) с толуолом

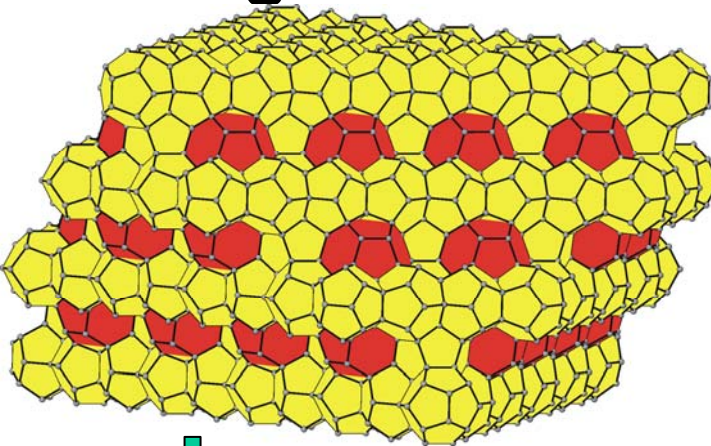


Rn

Клатраты Ng

1. Клатраты построены по типу

Ng – гость, заключенный в ковалентно-связанный с ним ковалентный каркас



2. Типы клатратов **Ng**:

а) с водой



Ar—Rn



Ar—Rn

б) с



Ar—Xe

в) с



Xe, Rn



Ar, Kr

г) с

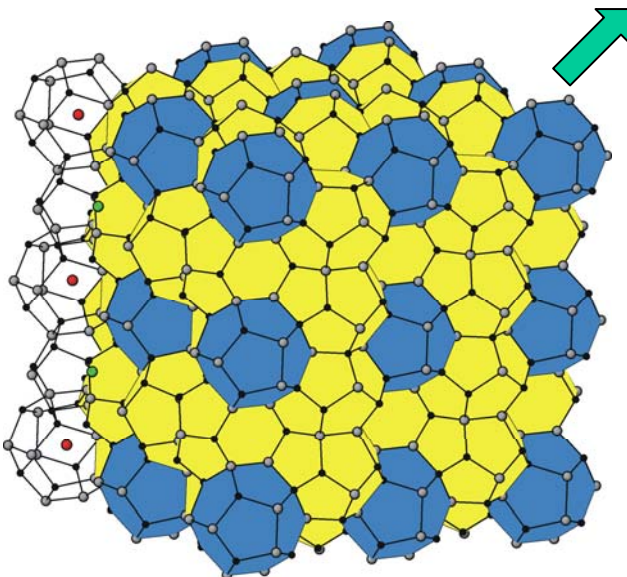


Xe, Rn

д) с



Rn



Клатраты Ng

3. Образование и устойчивость клатратов определяется *комплементарностью* гостя и хозяина

Для клатратов Ng:

Комплементарность – соответствие формы и размера полости каркаса хозяина размеру сферического атома Ng

4. Устойчивость $8Ng@46H_2O$

	Ar	Kr	Xe	Rn
р, мм Hg при 0 °C	98	14.5	1.15	0.4

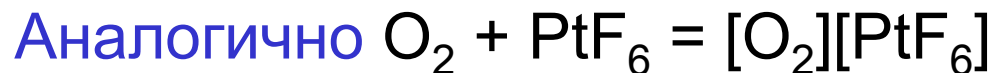
увеличение устойчивости

5. Получение:

совместная кристаллизация при высоком давлении

Фториды Хе

1. Первое истинное соединение Ng (Бартлетт, 1962)



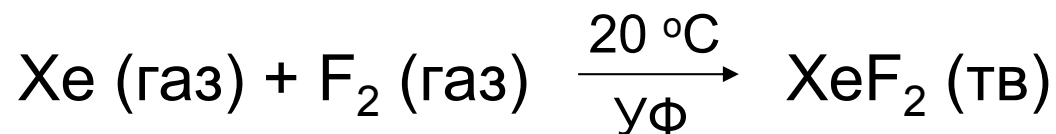
$$I_1(\text{Xe}) \approx E(\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+) \approx 12.1 \text{ эВ}$$

2. Фториды Хе – наиболее стабильные соединения Хе

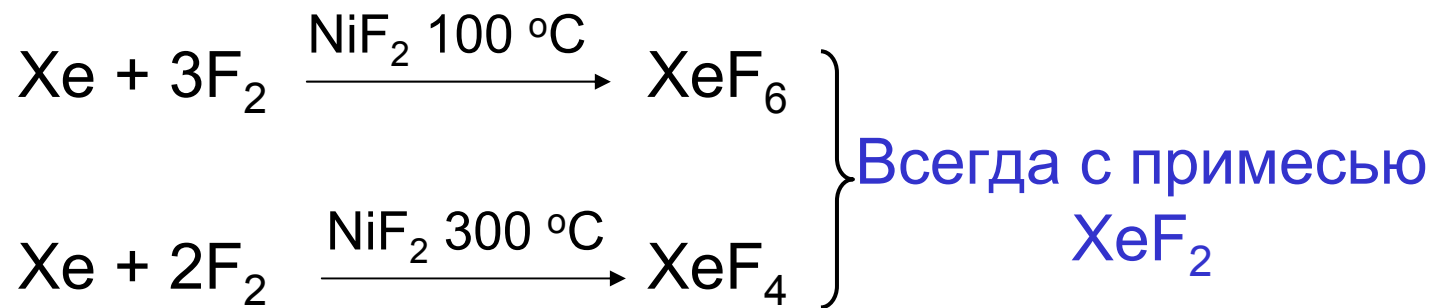
	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Т.пл., °С	140	117	49
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-109	-216	-294
$d(\text{Xe}-\text{F})$, пм	200	195	189
молекулярная геометрия	линейная	квадратная	октаэдрическая

Фториды Хе

3. Получение

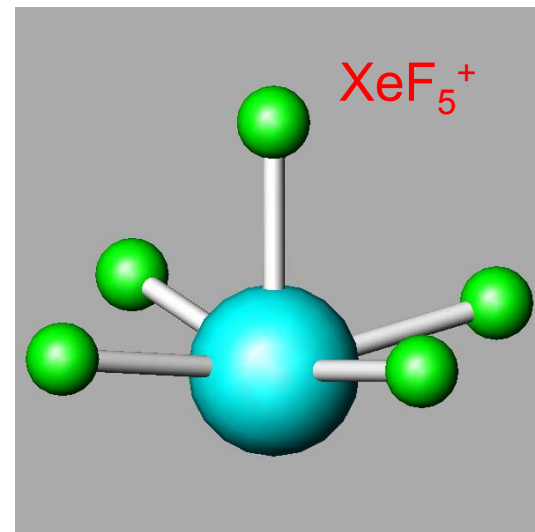
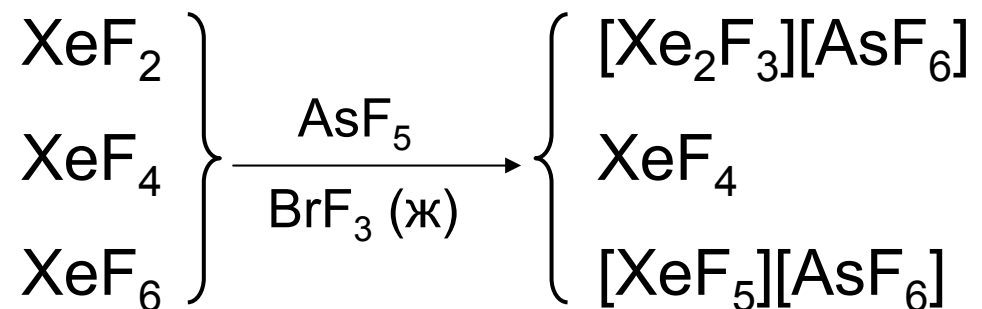


$$\Delta_r H_{298}^0 = -175 \text{ кДж/моль}$$

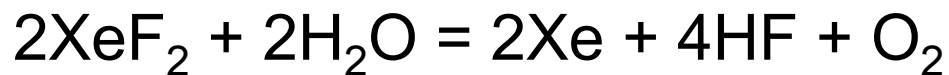


Фториды Хе

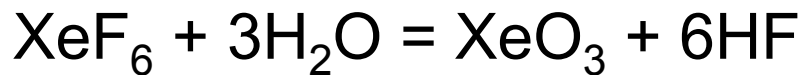
4. Разделение



5. Гидролиз



медленно

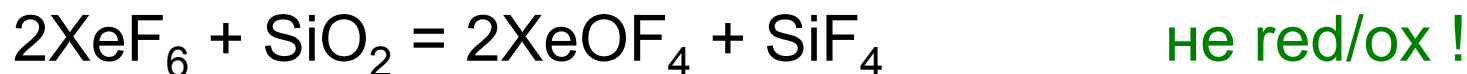
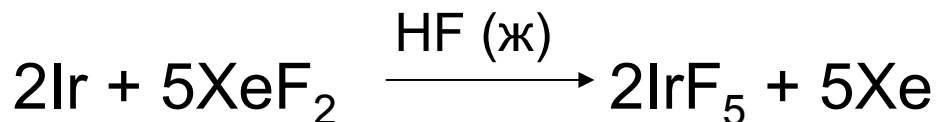
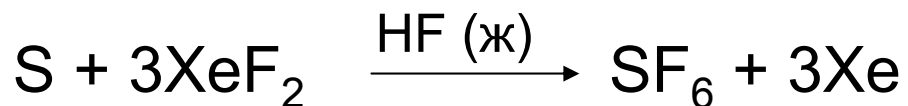


Фториды Хе

6. Фторирующие агенты, окислители



только в лаборатории



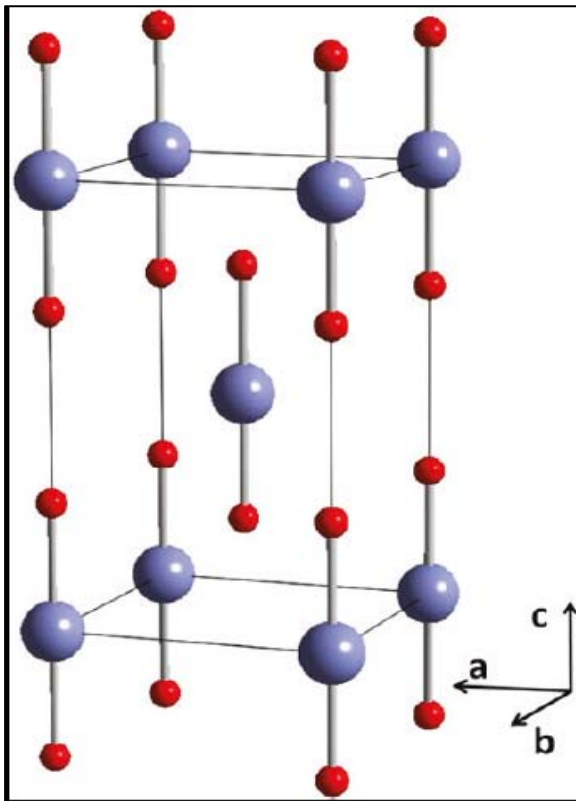
не red/ox !



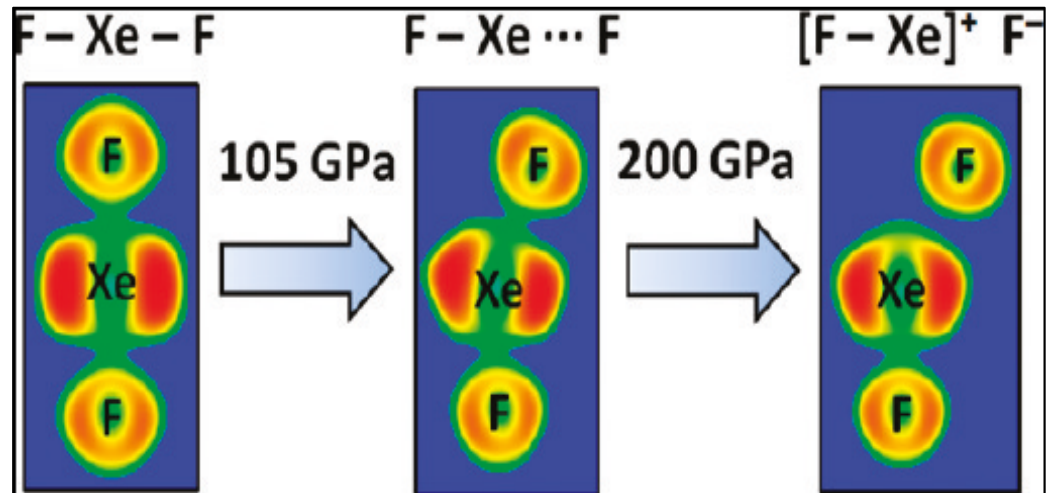
Фториды Хе

7. Строение XeF_2

Строение всех фторидов Хе → метод Гиллеспи

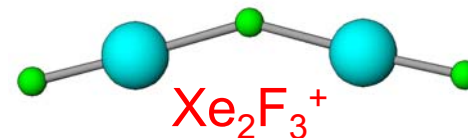
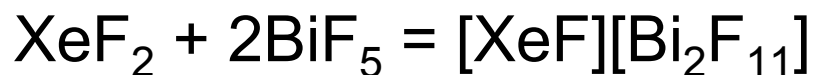
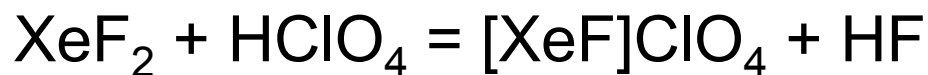
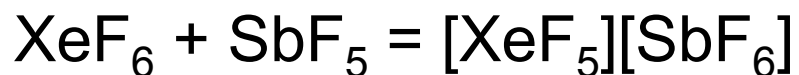
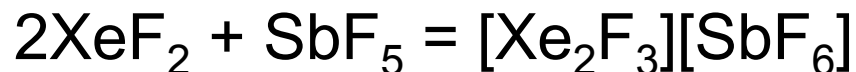


Ионизация под давлением

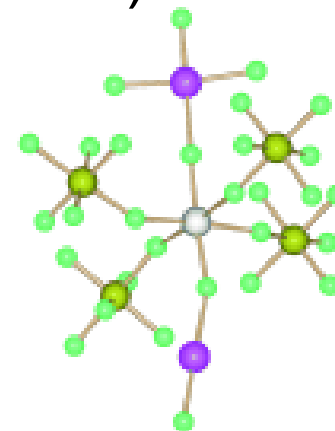
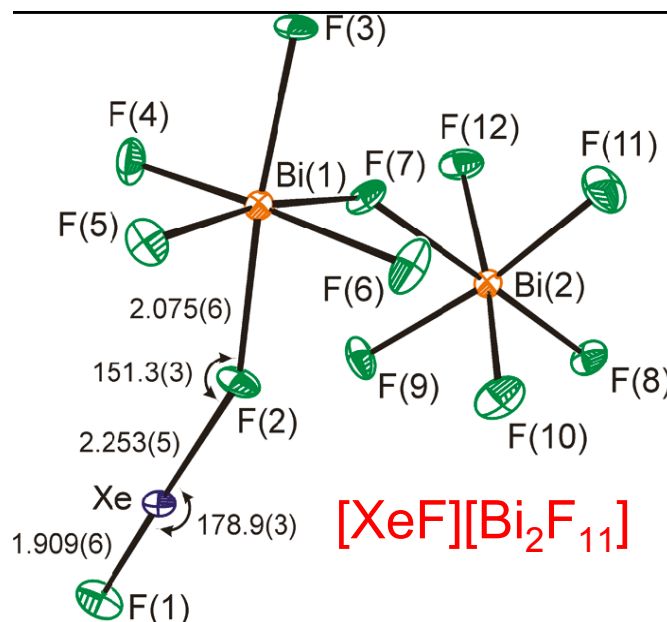


Фторокомплексы Хе

1. Фторокатионы Хе

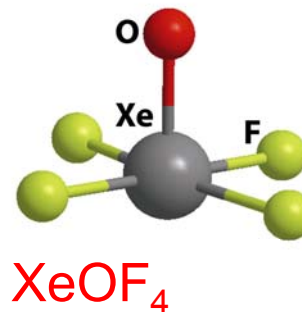
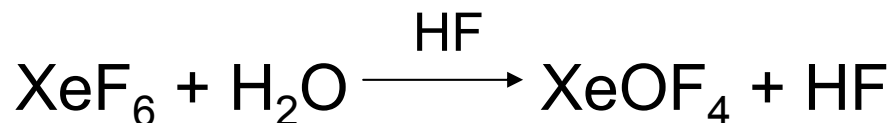


(77 K)

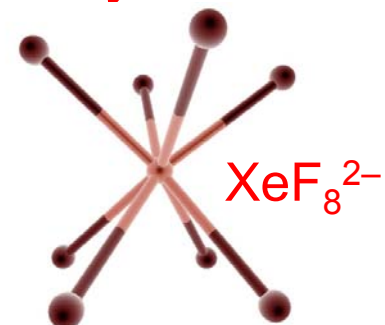


Фторокомплексы Хе

2. Оксофториды Хе



УСТОЙЧИВ



3. Фтороксенаты



Кислородные соединения Хе

1. Оксиды Хе



бесцветные кристаллы
нелетуч

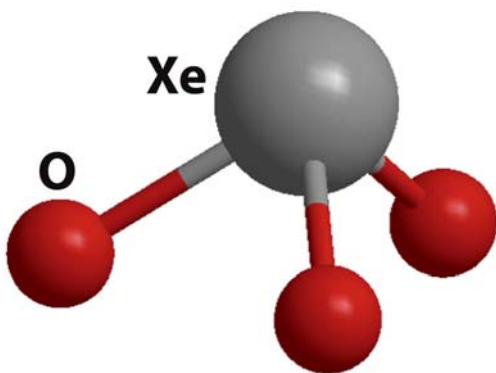
$$\Delta_f H^0_{298} = +402 \text{ кДж/моль}$$



светло-желтый газ
неустойчив

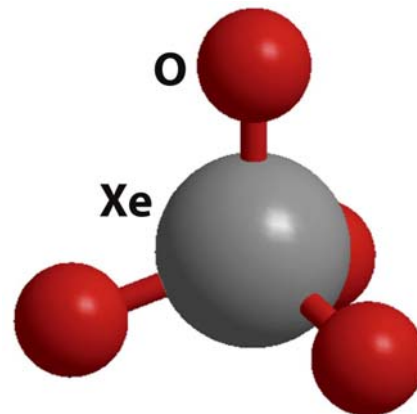
$$\Delta_f H^0_{298} = +642 \text{ кДж/моль}$$

очень взрывчатые вещества !



$$d(\text{Xe}-\text{O}) = 176 \text{ пм}$$

$$\angle(\text{O}-\text{Xe}-\text{O}) = 103^\circ$$

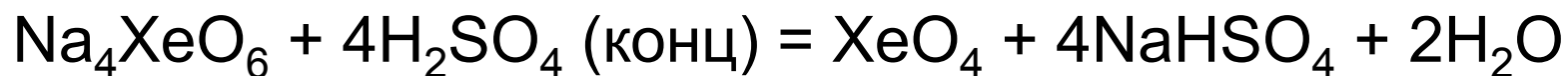
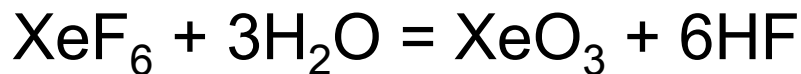


$$d(\text{Xe}-\text{O}) = 174 \text{ пм}$$

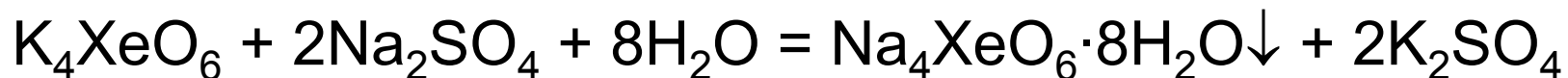
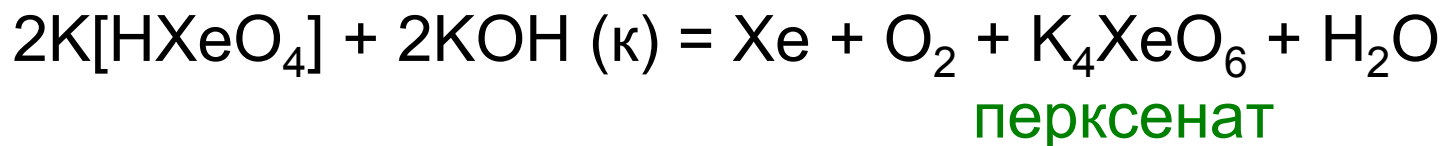
$$\angle(\text{O}-\text{Xe}-\text{O}) = 109.45^\circ$$

Кислородные соединения Хе

2. Получение

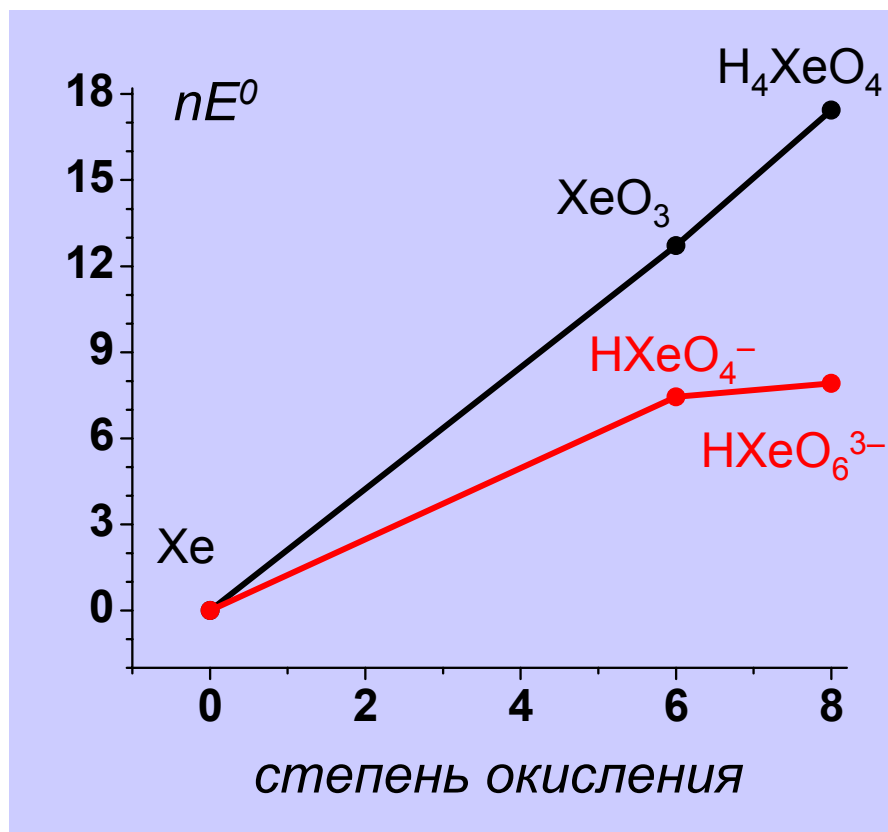
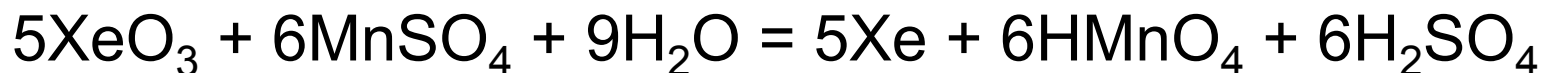


3. Свойства



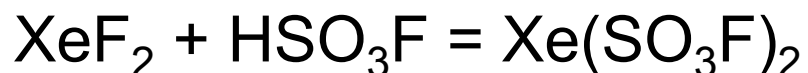
Кислородные соединения Хе

4. Окислители

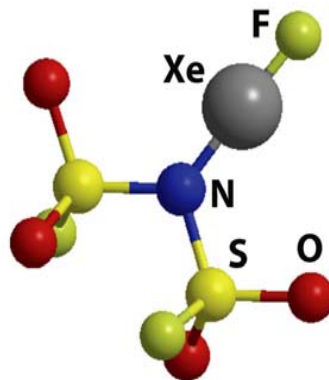
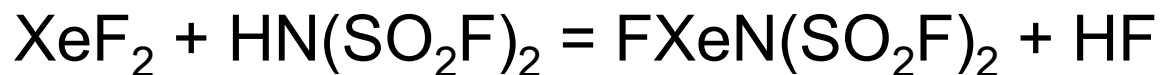
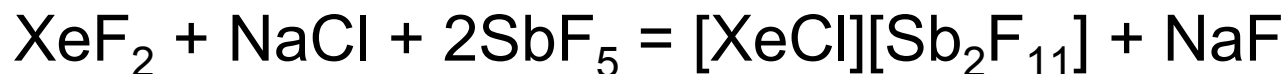


Другие соединения Хе

1. Соли Хе²⁺



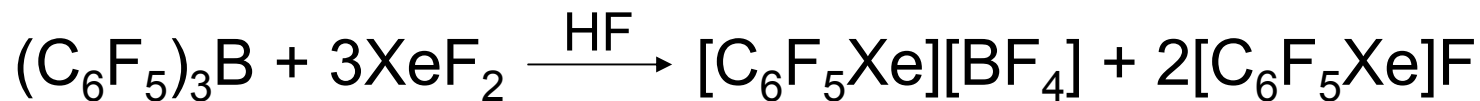
2. Соединения со связью Хе–Cl, Хе–N



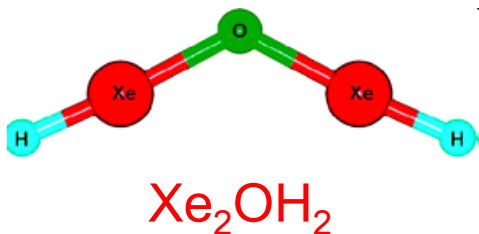
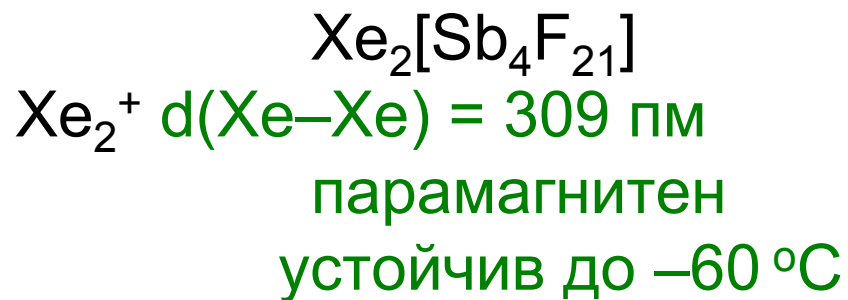
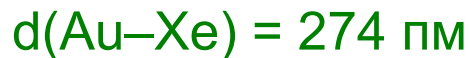
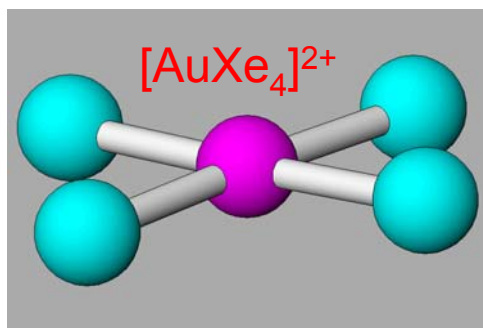
$\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

Другие соединения Хе

3. Комплексные соединения



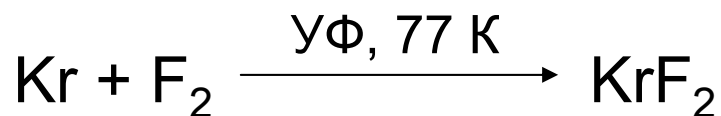
Также известны:



Соединения Kr, Rn

1. Для Kr известны только дифторид и его производные
2. KrF_2 – белый, твердый, т.разл. $\approx 25^\circ\text{C}$

$$\Delta_f H^0_{298} = +60 \text{ кДж/моль}$$



3. Соединения Rn мало изучены

Rn – α -эмиттер \implies разлагает соединения

