

Лекция 11

Химия p-элементов

Рассматриваемые вопросы:

1. p-элементы — элементы главных подгрупп ПСХЭ
2. Свойства атомов p-элементов
3. Устойчивость высших степеней окисления p-элементов
4. Окислительно-восстановительные свойства p-элементов
5. Кислотно-основные свойства p-элементов
6. Различия свойств p-элементов 2-го и 3-го периодов
7. Свойства соединений p-элементов
8. Алмазоподобные соединения

**Элементы главных подгрупп III - VIII групп —
р-элементы**

**Общая электронная конфигурация валентного
уровня: ns^2np^{1-6}**

**р-элементы составляют и металлы, и неметаллы
Все неметаллы (кроме H и He) — р-элементы.**

Свойства атомов p-элементов

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	d-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							

Всего **25** элементов-
неметаллов, из них **3**
радиоактивны

1. Число валентных e^- :
 $n=N$ группы

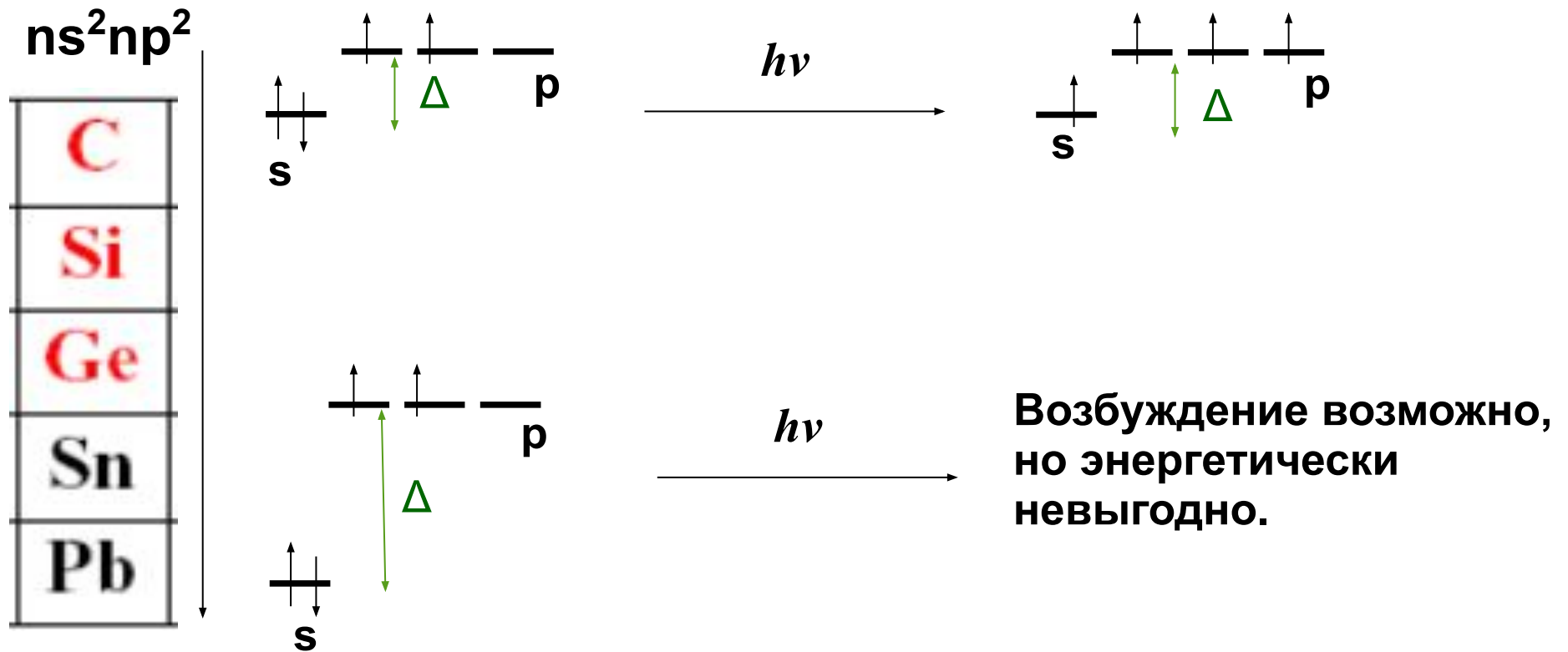
2. Электроотрицательность
увеличивается слева
направо и снизу вверх

3. Основные
положительные степени
окисления $n, n-2$

4. Основная отрицательная
степень окисления $-(8-n)$

Для металлов низшая
степень окисления = 0.

Устойчивость высших степеней окисления p-элементов



**Для p-элементов, стоящих вверху группы
устойчивы высшие степени окисления, внизу —
низшие.**

Устойчивость высших степеней окисления p-элементов

ns^2np^2

C
Si
Ge
Sn
Pb

Термическая устойчивость водородных
соединений VIA-группы в высших
степенях окисления

Соединение	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	PbH_4
$t_{\text{разл}}, ^\circ C$	800	450	285	150	Разлагается при получении

Устойчивость высших степеней окисления p-элементов



SiO₂ — устойчивое, химически инертное
вещество



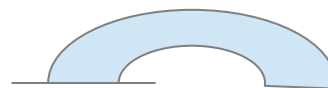
PbO₂ — сильный окислитель ($E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = 1,68$
В), используется в кислотном аккумуляторе:



Устойчивость высших степеней окисления p-элементов



+2 +4
 Pb_2PbO_4 — свинцовый сурик —
 свинцовая соль свинцовой
 кислоты



HNO_3 конц



4

PbO_2
Черный
осадок

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Прозрачный
раствор



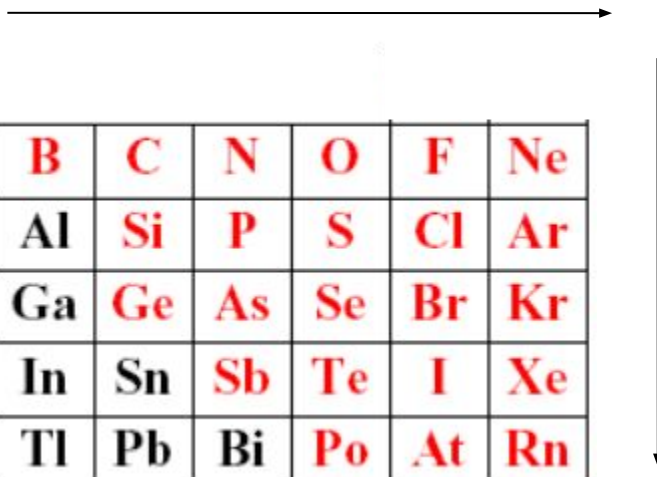
ОВР



Реакция
ионного
обмена

Окислительно-восстановительные свойства p-элементов

При движении слева направо по периоду
восстановительные свойства ослабевают,
окислительные — растут.

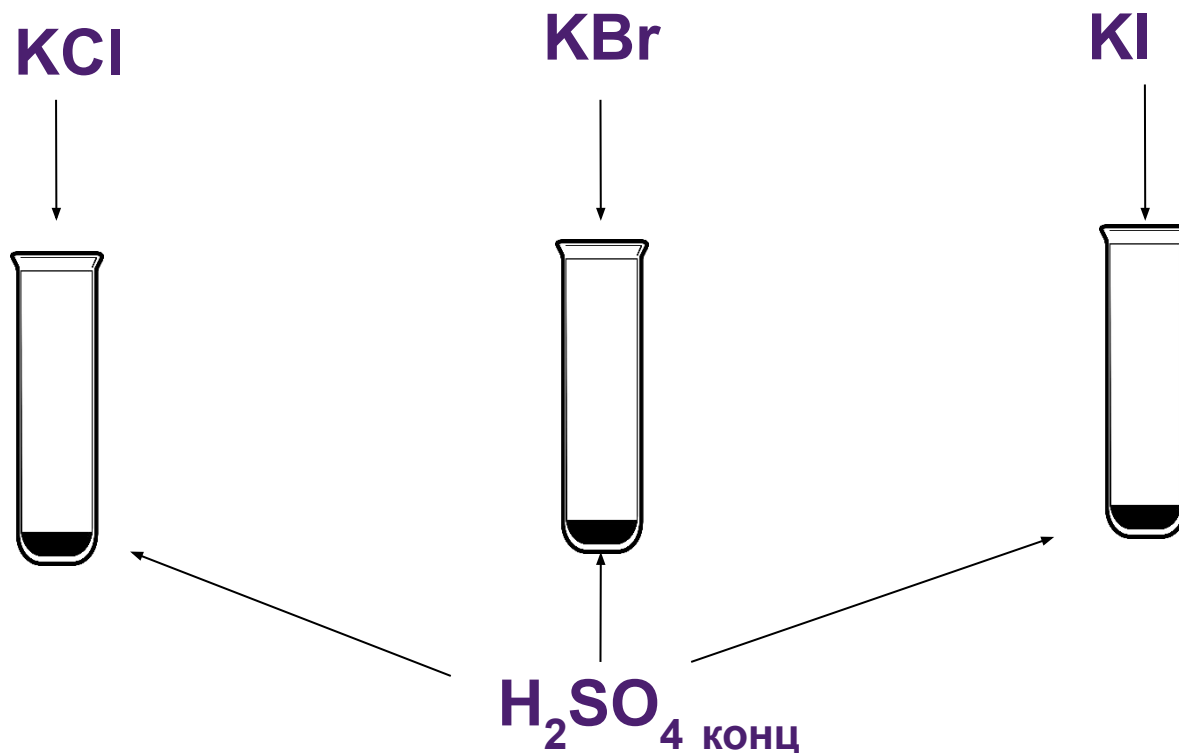


B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

При движении сверху вниз по
подгруппе восстановительные
свойства растут, окислительные
— ослабевают.

Окислительно-восстановительные свойства p-элементов

Восстановительные свойства ионов Cl^- , Br^- и I^-



Кислотно-основные свойства p-элементов

Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов
p-элементов III периода (высшие С.О.)

+3 $\text{Al}(\text{OH})_3$	+4 H_4SiO_4 (H_2SiO_3)	+5 H_3PO_4	+6 H_2SO_4	+7 HClO_4
амфотерный гидроксид	очень слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	очень сильная кислота

В периоде кислотные свойства возрастают, основные
ослабевают.

Почему?

Кислотно-основные свойства p-элементов



Радиусы атомов определяют длину связи, длина связи определяет прочность связи.

Если $l_1 > l_2$, связь Э — О менее прочна по сравнению с О — Н и при диссоциации рвется она \Rightarrow гидроксид диссоциирует как основание.

Если $l_1 < l_2$, связь О — Н будет длиннее, менее прочной и гидроксид будет диссоциировать как кислота.

Al, Si, P, S, Cl

В периоде радиусы уменьшаются, \Rightarrow связь Э — О упрочняется \Rightarrow возрастают кислотные свойства гидроксидов.

Кислотно-основные свойства p-элементов



При движении сверху вниз по подгруппе с возрастанием r атомов кислотные свойства их гидроксидов уменьшаются, основные возрастают (при одинаковых С.О.).

Кислотно-основные свойства p-элементов

У
в
е
л
и
ч
е
н
и
е
г
а
т
о
м
о
в

IIIA

F
Cl
Br
I
At

+5

HClO_3 — хлорноватая кислота

+5

HBrO_3 — бромноватая кислота

+5

HIO_3 - йодноватая кислота

Какая из этих кислот самая сильная?

Кислотно-основные свойства p-элементов

У в е л и ч е н и е г а т о м о в	↓	IIIA	
		F	⁺¹ HClO - хлорноватистая
		Cl	⁺³ HClO ₂ - хлористая
		Br	⁺⁵ HClO ₃ - хлорноватая
		I	⁺⁷ HClO ₄ - хлорная
		At	

Как изменяется r катионов Cl в этом ряду?
Какая из этих кислот самая сильная?

Кислотно-основные свойства p-элементов

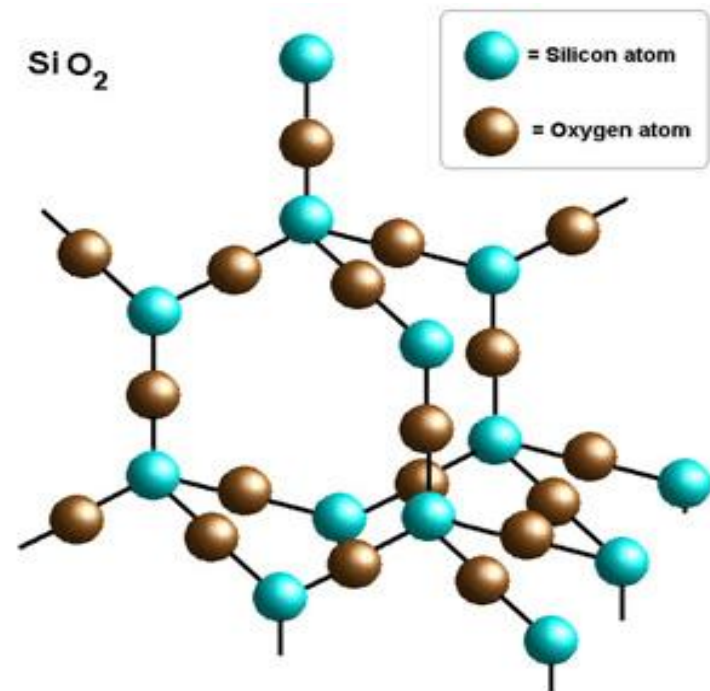
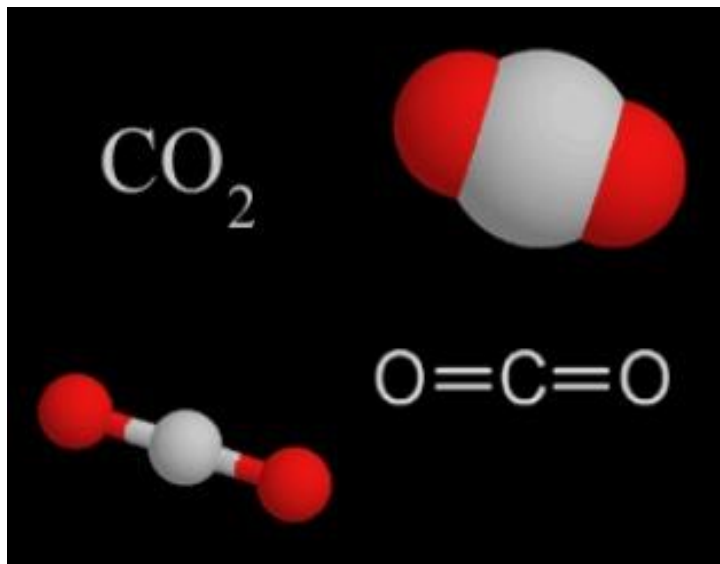
У В Е Л И Ч Е Н И Е Р А Д И У С Т О М О В	IIIA	
	F	⁺¹ HClO - хлорноватистая
	Cl	⁺³ HClO ₂ - хлористая
	Br	⁺⁵ HClO ₃ - хлорноватая
	I	⁺⁷ HClO ₄ - хлорная
	At	

С увеличением положительной степени окисления элемента уменьшается эффективный радиус его атома => кислотные свойства гидроксидов усиливаются

Различия свойств элементов 2-го и 3-го периодов

С и Si — полные электронные аналоги
 ns^2np^2

но CO_2 и SiO_2 — разные по химическим и
физическим свойствам вещества



Различие свойств элементов 2-го и 3-го периодов

Изменение энергии связи между атомами, на валентном уровне которых нет неподеленных электронных пар

	C — C	Si — Si	C — H	Si — H
$E_{\text{св}}$ кДж/моль	348	222	414	319

С увеличением радиуса атомов уменьшается прочность связи

Различие свойств элементов 2-го и 3-го периодов

Изменение энергии связи между атомами, на валентном уровне которых есть неподеленные электронные пары и вакантные орбитали

	C — O	Si — O	C — Cl	Si — Cl
$E_{\text{св}}$ кДж/моль	359	445	340	386

Прочность связи увеличивается вследствие дополнительного взаимодействия неподеленных электронных пар одного элемента и вакантных орбиталей d-подуровня другого.

Различие свойств элементов 2-го и 3-го периодов

Изменение энергии связи между атомами в
молекулах галогенов
Общая конфигурация ns^2np^5

E кДж/моль	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
	159	242	192	151

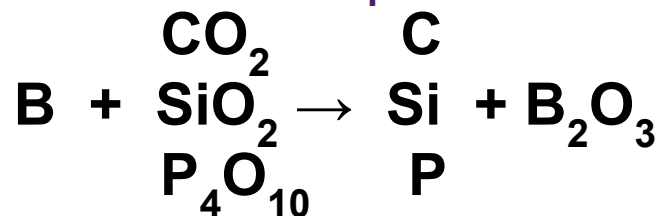
F — элемент 2-го периода, d-подуровня нет
Cl, Br, I — имеют вакантный d-подуровень

Свойства соединений p-элементов IIIA-подгруппа. Бор и его соединения.

B — полупроводник, но неудобный

- $S^{\circ}_{298}(\text{кр})$ — 6,7 Дж/моль·К; по твердости и плотности уступает только алмазу, режет стекло.
- Валентные возможности: I и III
- Степени окисления: -3 и +3
- Основной вариант описания хим. связи: sp^2 -гибридизация, в $[\text{BF}_4]^-$ - sp^3 .

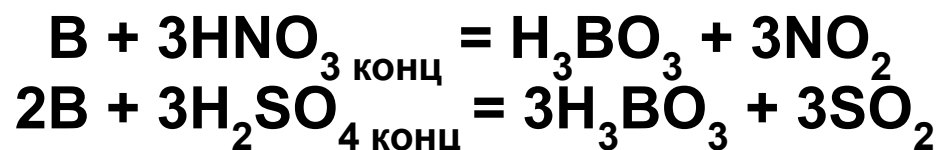
B_2O_3 — очень прочная молекула, одна из самых крепких. $\Delta G^{\circ}_f = -1193,8$ кДж/моль.



Свойства соединений р-элементов IIIA-подгруппа. Бор и его соединения.

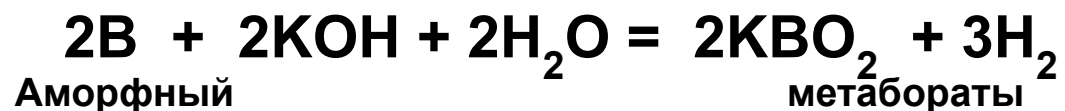
Отношение к кислотам и щелочам:

В как неметалл нерастворим в минеральных кислотах, только в кислотах-окислителях при нагревании (и только порошок)

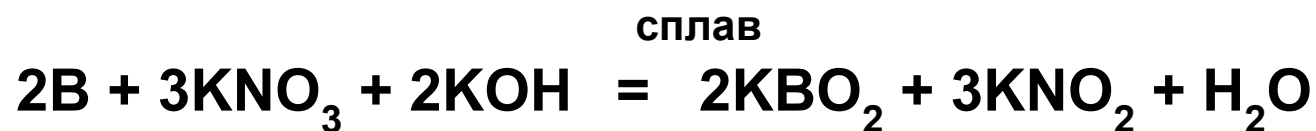


Свойства соединений p-элементов IIIА-подгруппа. Бор и его соединения.

Очень медленно и плохо, но взаимодействует со щелочами



В растворимое состояние бор проще перевести щелочным плавом



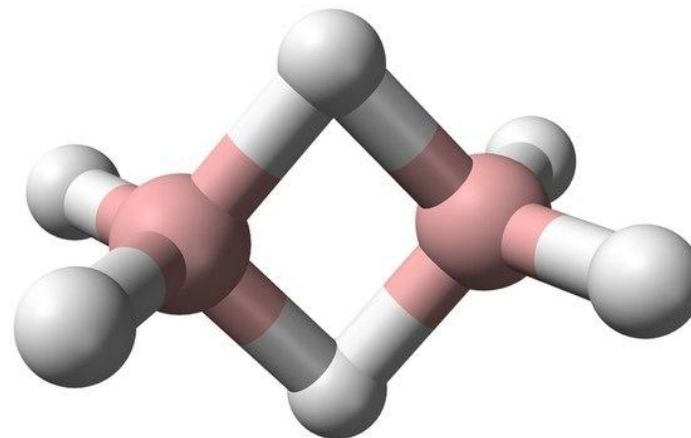
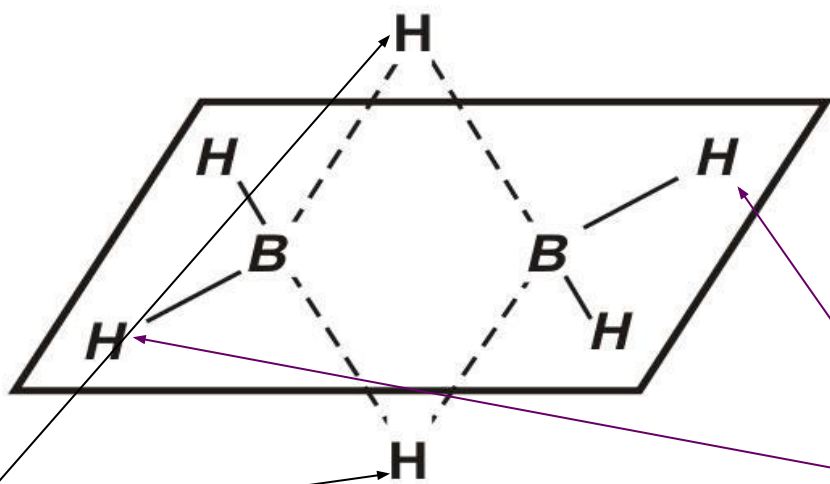
Свойства соединений p-элементов IIIA-подгруппа. Бор и его соединения.

Соединения:

Бороводороды или бораны

Состав различен: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{12} , B_5H_{11} , B_6H_{10} и др.

Простейшее соединение B_2H_6 - диборан, $\Delta G_f^\circ = -102$ кДж/моль



Если тронуть эти атомы Н —
молекула разрушится

© ООО "Кирилл Мефодий"

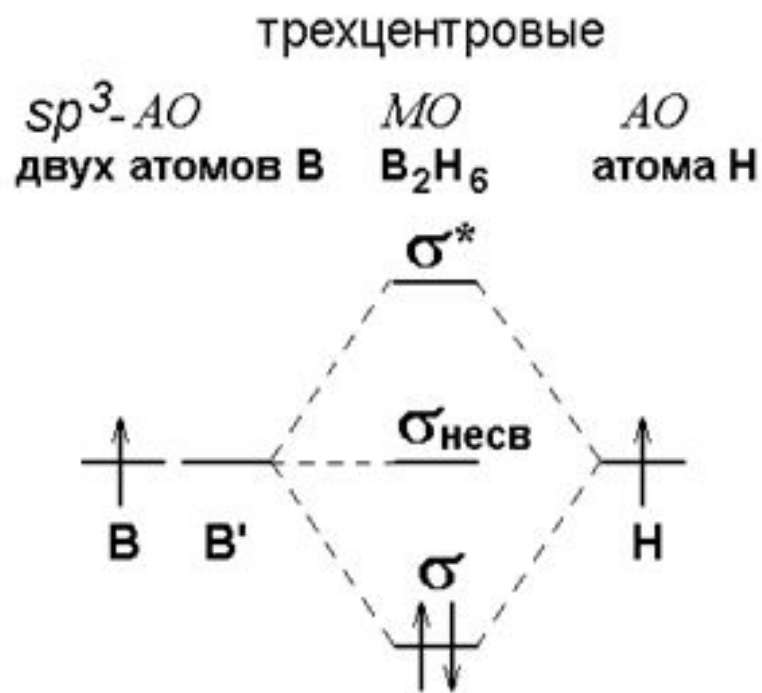
Легкозамещаемые
атомы Н

pkb.ru

Свойства соединений р-элементов IIIA-подгруппа. Бор и его соединения.

Молекула B_2H_6 — электронодефицитная, химическую связь в ней невозможно описать посредством МВС.

Схема трехцентровых молекулярных орбиталей в молекуле B_2H_6



Свойства соединений p-элементов IIIА-подгруппа. Бор и его соединения.

Как следствие, электронодефицитная молекула мощно проявляет электроноакцепторные свойства:



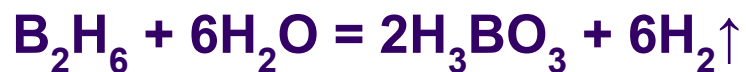
$\text{Li}[\text{BH}_4]$ — борогидрид лития, широко используется в органике, как мощный восстановитель. Например, с его помощью можно восстановить карбоновые кислоты прямо до спиртов.

Свойства соединений p-элементов IIIА-подгруппа. Бор и его соединения.

Бороводороды неустойчивы, легко загораются на воздухе:



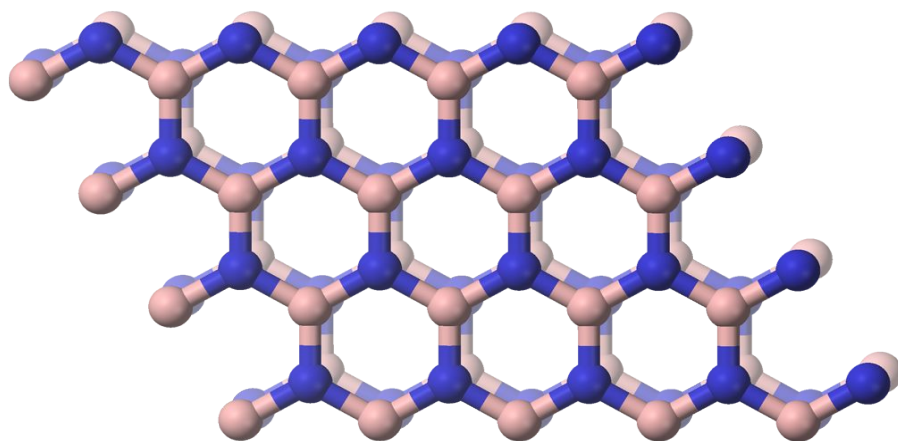
И проявляют свойства сильных восстановителей:



1 моль B_2H_6 — 6 моль H_2

Свойства соединений р-элементов IIIА-подгруппа. Бор и его соединения.

При прокаливании бора в атмосфере азота образуется нитрид бора BN — белый слоистый гетероатомный аналог графита:

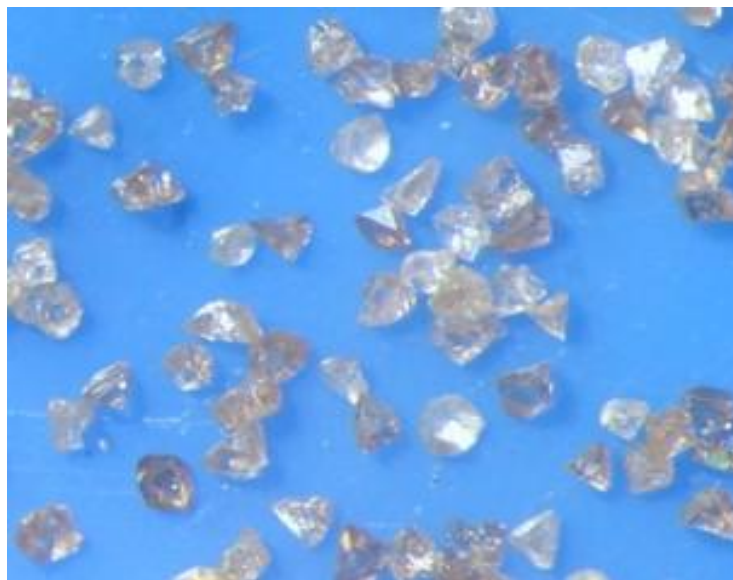
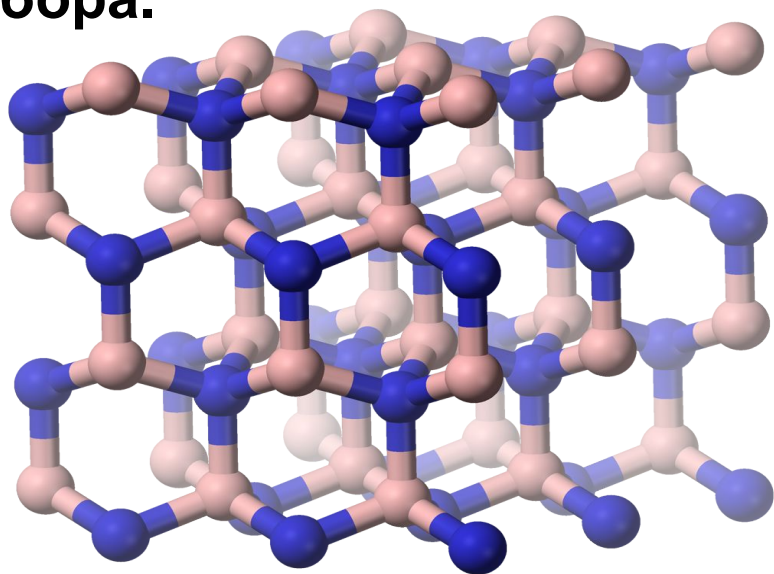


Жирный на ощупь, образует шестиугольники, подобные графиту и бесконечные слои, пишет белым.

Но — диэлектрик!

Свойства соединений р-элементов IIIА-подгруппа. Бор и его соединения.

Если синтез вести при 1500°C и $p = 60\text{-}80$ тыс.атм.,
получается алмазоподобная модификация нитрида
бора.



По твердости близок к алмазу, выдерживает нагрев до
 2000°C на воздухе.

Эльбор — СССР, боразон — США.

Алмазоподобные соединения

Ковалентные карбиды, силициды, нитриды, бориды элементов, близких по электроотрицательности и склонных к sp^3 -гибридизации, называются алмазоподобными.

Как правило, $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{IV}$.

Нитрид бора BN , карбид кремния SiC — карборунд, нитрид кремния Si_3N_4 .

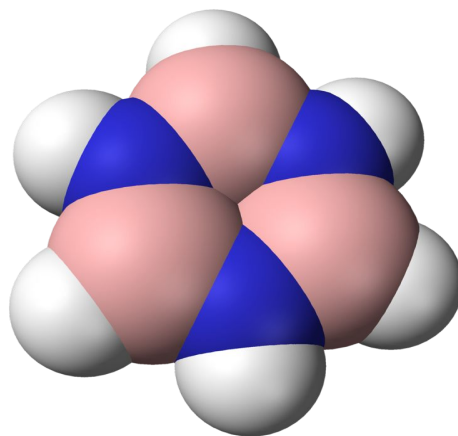
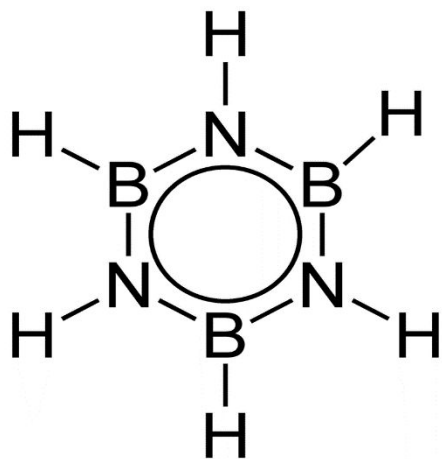
Тетраэдрическая структура и степень ионности, близкая к 0, определяют высокую устойчивость этих соединений: тугоплавкость и сверхтвердость.

Соединения бора

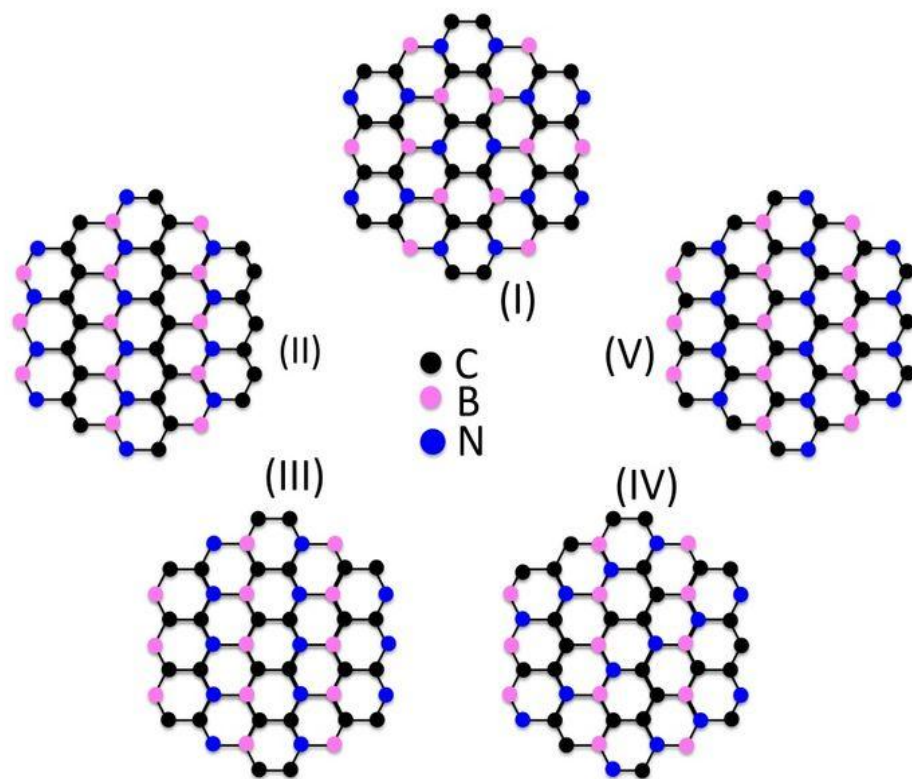
Триборинтриимид (боразол, боразин) — неорганический бензол.

Молекула полностью изоэлектронна бензолу, сходные $t^{\circ}_{пл}$ и $t^{\circ}_{кип}$, похожий запах, но в силу полярности связей более данное вещество более реакционноспособно, чем бензол.

В воде разлагается на H_3BO_3 , NH_3 и H_2 .



Соединения бора



Шестичленный цикл может включать, кроме В и N, еще и атомы С.

В нанотрубках из данного материала чередуются витки: С-С-С, N-N-N, В-В-В. Проводник-изолятор-полупроводник.

Соединения бора

B_2O_3 — кислотный оксид.

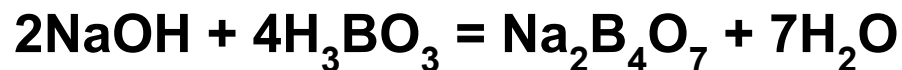
При гидратации B_2O_3 образуется ортоборная кислота



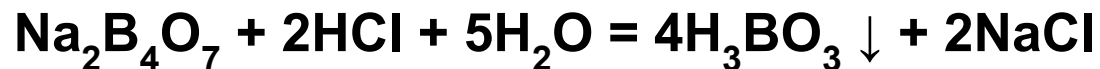
H_3BO_3 — очень слабая, малорастворимая в воде, одноосновная, $t^{\circ}_{пл} = 171^{\circ}C$, $\Delta H_{раств} > 0$, слоистый полимер с прочными водородными связями.



При нейтрализации ортоборной кислоты щелочами в водных растворах образуются тетрабораты, метабораты или соли других полиборных кислот:



Но!

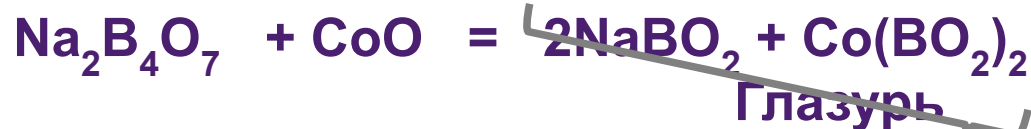
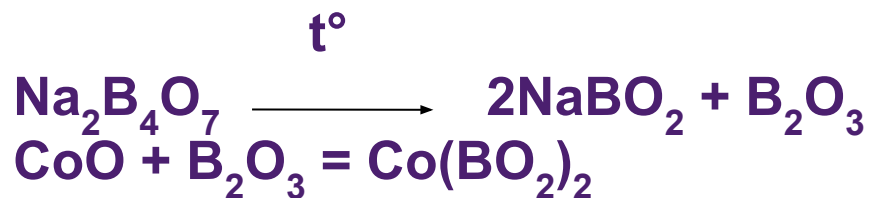


Соединения бора

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — тетраборат натрия, бура.

В воде тетрабораты сильно гидролизованы, $\text{pH} > 7$.

Расплав буры растворяет оксиды металлов:



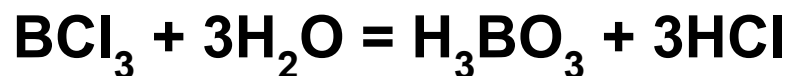
Соединения бора

Галогениды бора - либо прямой синтез из элементов, либо восстановительное галоидирование.



При $t^\circ_{\text{комн}}$ BF_3 , BCl_3 — газы, BBr_3 — жидкость, BI_3 — крист. в-во.

По существу все они — галогенангидриды борной кислоты:



Применение:

B — компонент разных сплавов,

^{10}B — поглотитель нейтронов, регулировочные стержни.

H_3BO_3 — получение керамики, цемента, моющих средств, в медицине и косметической промышленности.

Бура — изготовление глазурей, эмалей и стекол.

Борсиликатное стекло «пирекс» - жаростойкая и химическая посуда.

Алюминий.

Al — самый распространенный металл.

Наиболее концентрированная форма природного Al — боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и корунд Al_2O_3 .

Драгоценные корунды — рубин и сапфир.



Алюминий.

Al в природе много, а получить трудно.

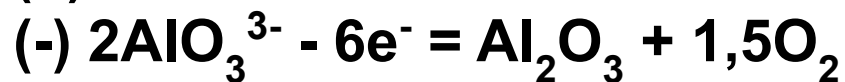
Получение: электролиз расплава Al_2O_3 (5-10%) в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (90-95%, чтобы снизить $t_{\text{пл}}^\circ$ с 2000°C до 900°C).

При плавлении:



Анод: Al-столбы, заполненные графитом.

Катод: графитовое дно ванны.



Алюминий.

Al основнее B, но кислотнее Mg.

Ион Al^{3+} - сильный поляризатор, поэтому склонен к образованию комплексов. Один из самых маленьких ионов с большим зарядом.

Основное было в школе.

Знать: амфотерные свойства Al, его оксида и гидроксида: взаимодействие с кислотами, с основными оксидами и щелочами в растворе и при сплавлении. Метаалюминаты, ортоалюминаты, гидроксокомплексы.

Получение оксида и гидроксида алюминия.

Значение и свойства оксидной пленки алюминия.

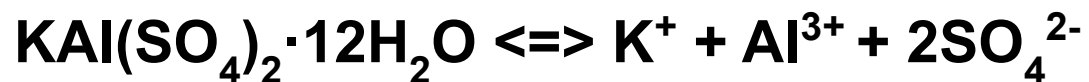
Уметь писать уравнения реакций гидролиза солей алюминия.

Алюминий.

Галогениды Al занимают промежуточное положение между солями и галогенидами (как у бора), являются сильными кислотами Льюиса (электрофилами).

Соли Al^{3+} с анионами слабых кислот нельзя получить в водной среде (сульфиды, сульфиты, карбонаты и пр.).

$Al_2(SO_4)_3$ образует двойные соли с сульфатами щелочных металлов — квасцы.



Галлий, индий, таллий.

Малораспространенные рассеянные элементы, выделяют из полиметаллических руд.

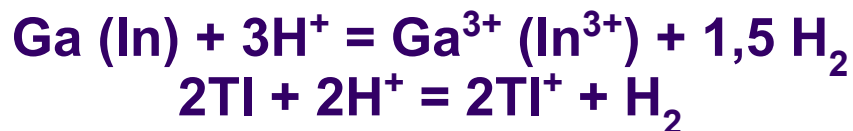
$$E^\circ(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}) = -0,53 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{In}^{3+}/\text{Ga}) = -0,34 \text{ В}$$

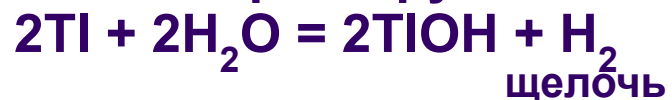
$$E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0,34 \text{ В}$$

Тенденция: чем ниже по подгруппе, тем менее устойчива высшая степень окисления.

Значения стандартных потенциалов говорят о том, что эти металлы растворимы в минеральных кислотах.



С водой медленно реагирует лишь таллий:

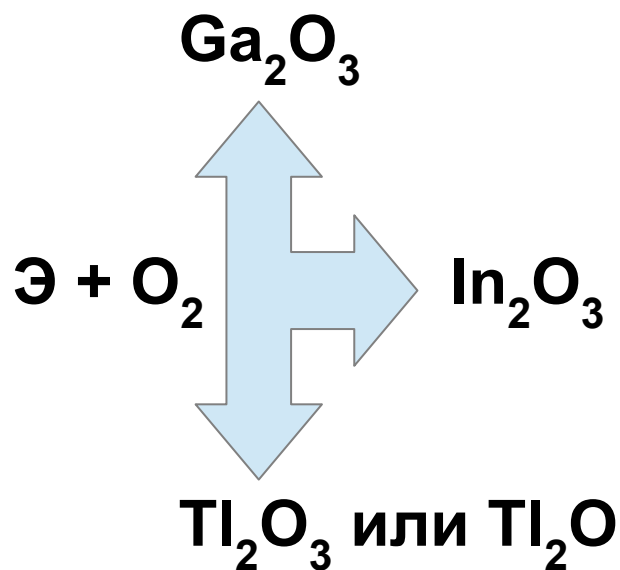


Галлий, индий, таллий.

Ga, как и Al, амфотерен и растворяется в водных растворах щелочей ($K[Ga(OH)_4]$, $K_3[Ga(OH)_6]$ или галлаты типа $KGaO_2$ при сплавлении).

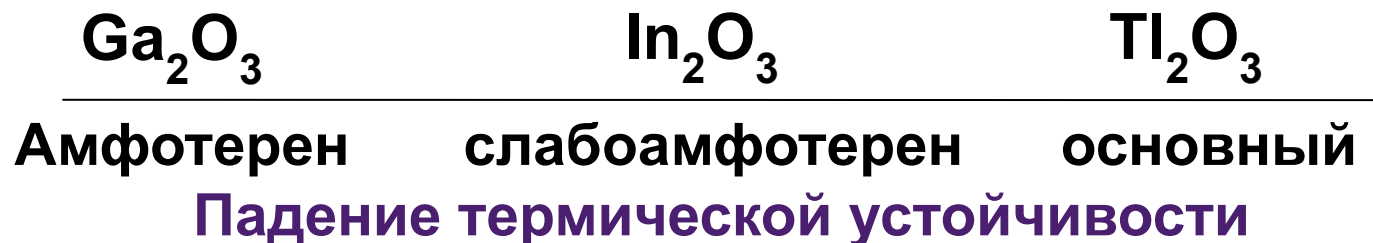
In слабоамфотерен, медленно растворяется в щелочах.

Tl — нет амфотерности, можно растворить, лишь окисляя.



Галлий, индий, таллий.

Как и сами металлы:



Гидроксиды ведут себя также.

Tl_2O — исключительно основной.

Получение $\text{Э}(\text{OH})_3$:



Галлий, индий, таллий.

Как и сами металлы:



Увеличение радиуса атомов

Ослабление гидролиза

Ослабление кислотных свойств

BHal_3 - ангидрид

AlHal_3 — очень близок к ангидридам

GaHal_3 — большой намек на ангидрид

InHal_3 — соль с маленьким намеком на ангидрид

TlHal_3 — соль

Особенности химии таллия

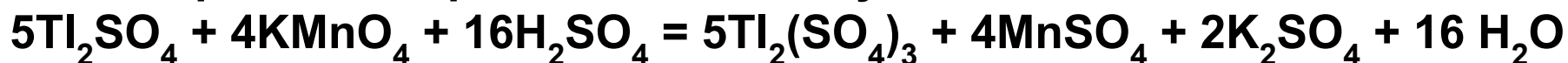
1. Основные соединения: в +1.

2. $Tl^{3+} + 2e^- \Rightarrow Tl^+$, $E^\circ = 1,25$ В.

Сравните: $E^\circ (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$ В, $E^\circ (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ В.



И наоборот, для перевода Tl^+ в Tl^{3+} нужны солидные окислители:



3. Ряд соединений $Tl(I)$ имеет сходные черты с соединениями щелочных металлов:

$TlOH$ — сильное основание, большинство солей Tl^+ хорошо растворимы в воде, наблюдается изоморфизм солей ЩМ и Tl^+ (совместно кристаллизуются).

4. Есть некоторое сходство с соединениями Ag^+ :

$TlOH$ разлагается уже при $100^\circ C$;

$TlNaI$ малорастворимы и светочувствительны;

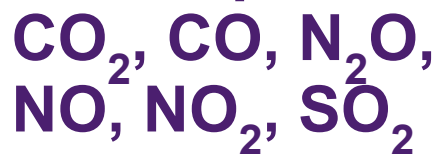
Tl_2SO_4 и Tl_2S малорастворимы.

5. Все соединения таллия очень ядовиты.

Свойства соединений р-элементов

Оксиды р-элементов

Газообразные



Жидкие



Твердые



Связь — ковалентная полярная.

**Оксиды неметаллов — кислотные,
металлов — амфотерные или основные.**

Почему?

**В периоде с ростом Z по мере усиления
неметаллических свойств возрастают и кислотные
свойства, в подгруппе — усиливаются металлические и
возрастают основные.**

Свойства соединений p-элементов

B, C, Si, N — образуют бориды, карбиды, силициды, нитриды (с менее ЭО-атомами)

**С s-элементами
— ионные
(солеподобные)**

**С p-элементами
- ковалентные**

**С d- и f-элементами
- металлоподобные**

Алмазоподобные соединения

Ковалентные карбиды, силициды, нитриды, бориды элементов, близких по электроотрицательности и склонных к sp^3 -гибридизации, называются алмазоподобными.

Как правило, $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{IV}$.

Тетраэдрическая структура и степень ионности, близкая к 0, определяют высокую устойчивость этих соединений: тугоплавкость и сверхтвердость.

**Спасибо
за внимание!**