

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

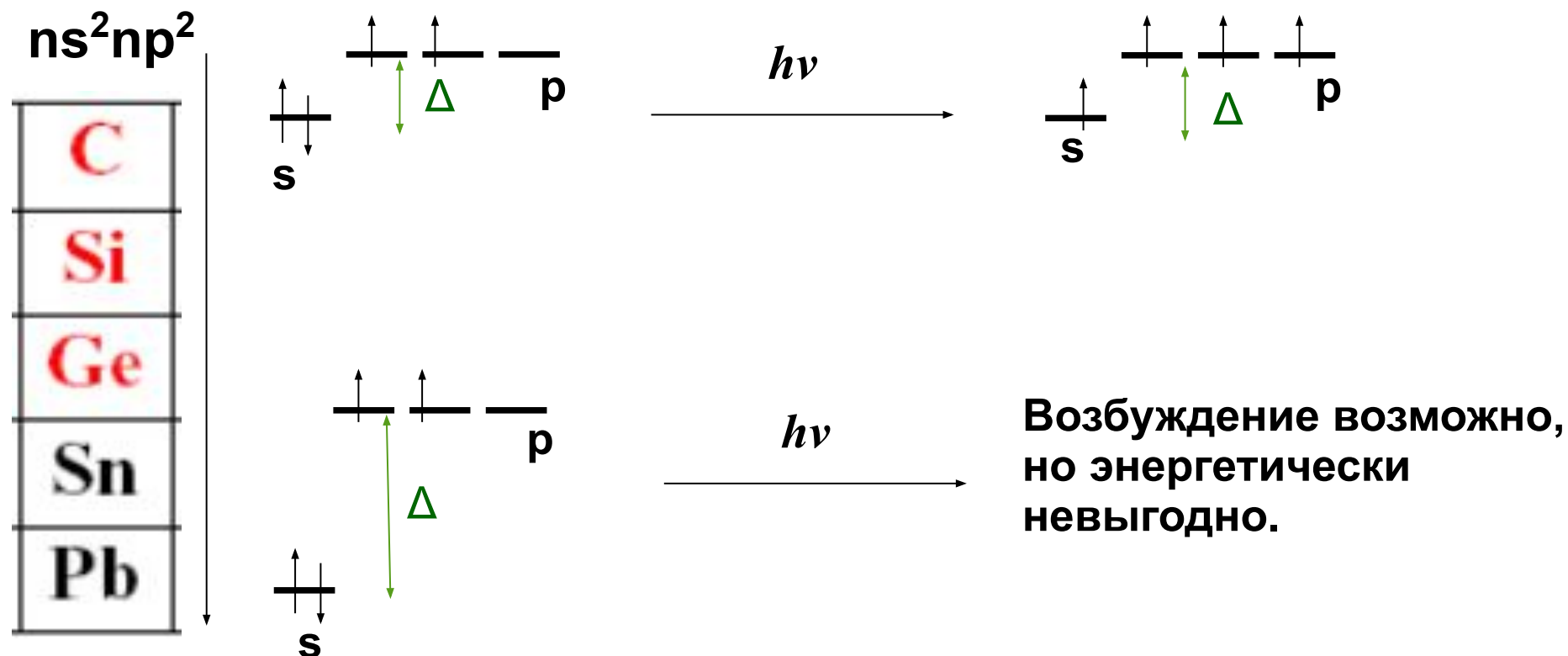
1. Число валентных e^- :
 $n = N$ группы

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 _{разл} , °C	800	450	285	150	Разлагается при получении

Устойчивость высших степеней окисления p-элементов



SiO₂ — устойчивое, химически инертное вещество



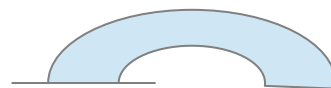
PbO₂ — сильный окислитель ($E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = 1,68$ В), используется в кислотном аккумуляторе:



Устойчивость высших степеней окисления р-элементов



$+2 \quad +4$
 Pb_2PbO_4 — свинцовый сурик —
 свинцовая соль свинцовой
 кислоты



HNO_3 конц

Pb_2PbO

4

PbO_2
 Черный
 осадок

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

KI

ОВР

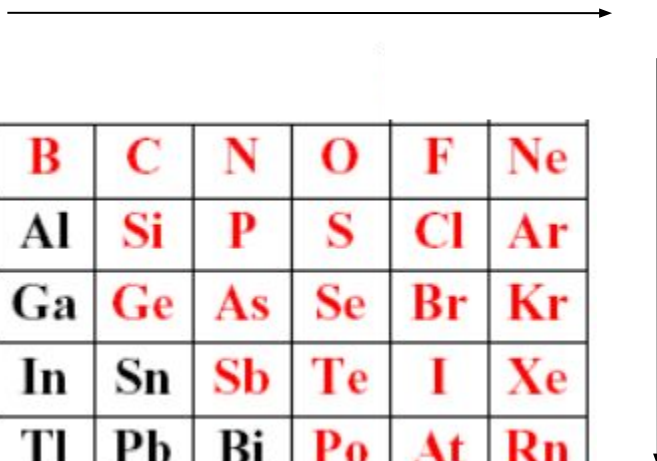
$\text{K}_2[\text{PbI}_4] + \text{I}_2 \downarrow$

$\text{PbI}_2 \downarrow$

Реакция
 ионного
 обмена

Окислительно-восстановительные свойства p-элементов

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

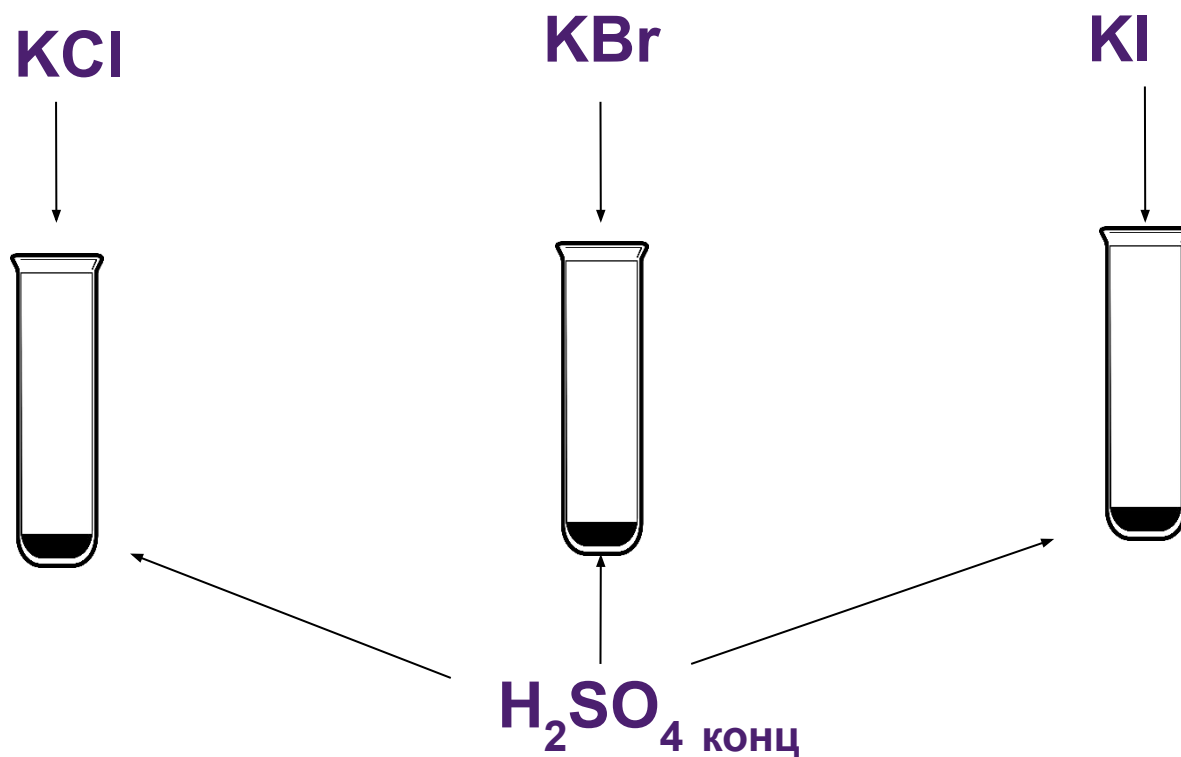


B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

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

Окислительно-восстановительные свойства p-элементов

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



Кисотно-основные свойства p-элементов

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

+3 Al(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?

Кисотно-основные свойства p-элементов



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

Если $l_1 > l_2$, связь $\text{Э} - \text{O}$ менее прочна по сравнению с $\text{O} - \text{H}$ и при диссоциации рвется она $\Rightarrow$ гидроксид диссоциирует как основание.

Если $l_1 < l_2$, связь $\text{O} - \text{H}$ будет длиннее, менее прочной и гидроксид будет диссоциировать как кислота.

Al, Si, P, S, Cl

В периоде радиусы уменьшаются, $\Rightarrow$ связь $\text{Э} - \text{O}$ упрочняется $\Rightarrow$ возрастают кислотные свойства гидроксидов.

Кисотно-основные свойства р-элементов

у
в
е
л
и
ч
е
н
и
е
р
а
т
о
м
о
в

IIIA

B
Al
Ga
In
Tl

H_3BO_3 — слабая кислота

$\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{Ga}(\text{OH})_3$

$\text{In}(\text{OH})_3$

$\text{Tl}(\text{OH})_3$

— амфотерный гидроксид

— основание

Э — О — Н

с увеличение r $l_1 \uparrow$



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

Кисотно-основные свойства p-элементов

У
в
е
л
и
ч
е
н
и
е
г
р
а
д
у
с
т
о
и
т
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?

Кисотно-основные свойства p-элементов

у
в
е
л
и
ч
е
н
и
е
р
а
т
о
м
о
в

IIIA

F
Cl
Br
I
At

⁺¹
HClO - хлорноватистая

⁺³
HClO₂ - хлористая

⁺⁵
HClO₃ - хлорноватая

⁺⁷
HClO₄ - хлорная

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

Кисотно-основные свойства p-элементов

у
в
е
л
и
ч
е
н
и
е
р
а
т
о
м
о
в

IIIA

F
Cl
Br
I
At

⁺¹
HClO - хлорноватистая

⁺³
HClO₂ - хлористая

⁺⁵
HClO₃ - хлорноватая

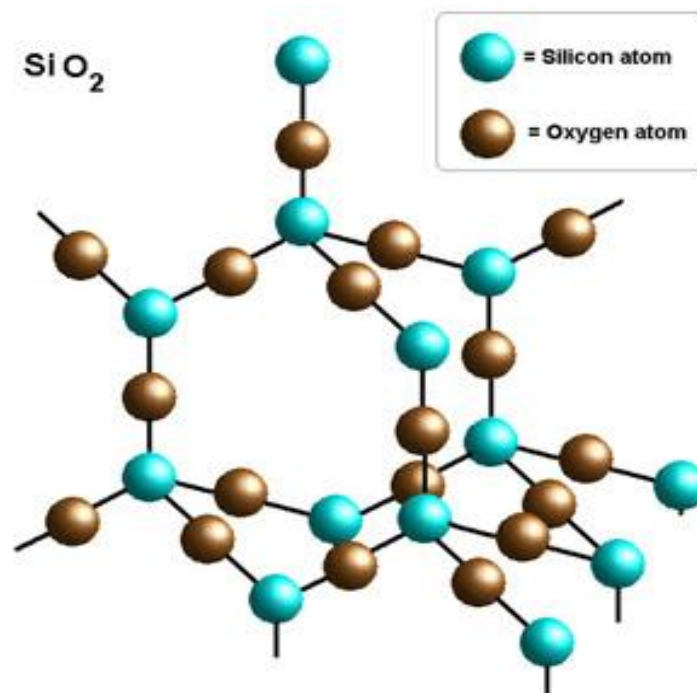
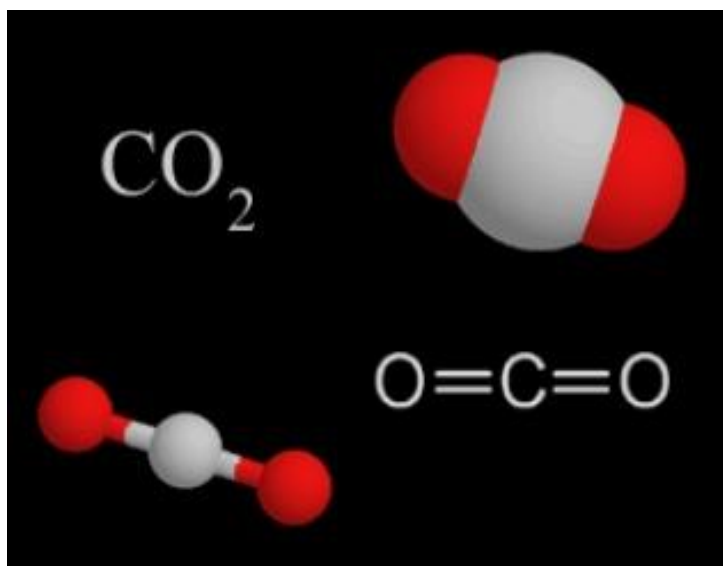
⁺⁷
HClO₄ - хлорная

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

$E_{\text{св}}$ кДж/моль	C — C	Si — Si	C — H	Si — H
	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

$E_{\text{св}}$ кДж/моль	C — O	Si — O	C — Cl	Si — Cl
	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

$E_{\text{св}}$ кДж/моль	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
	159	242	192	151

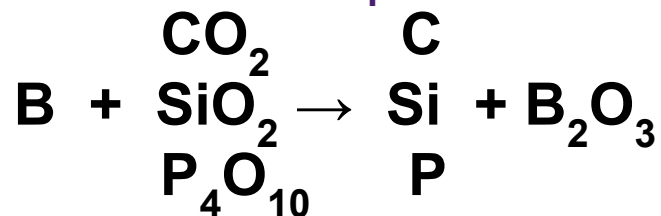
F — элемент 2-го периода, d-подуровня нет
Cl, Br, I — имеют вакантный d-подуровень

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

B — полупроводник, но неудобный

- $S^{\circ}_{298}(\text{кр})$ — 6,7 Дж/моль·K; 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 .

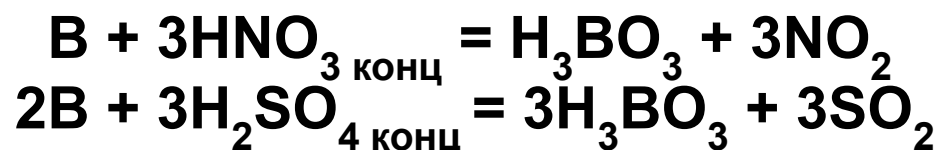
B_2O_3 — очень прочная молекула, одна из самых крепких. $\Delta G^{\circ}_f = -1193,8$ кДж/моль.



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

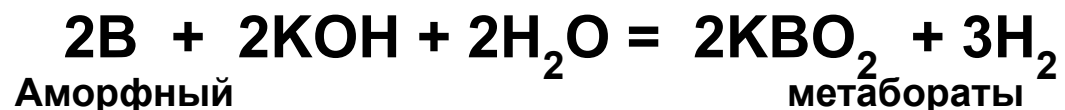
Отношение к кислотам и щелочам:

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

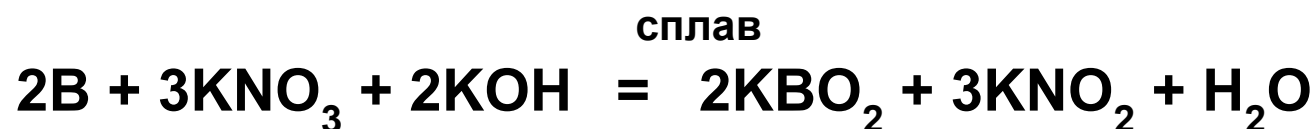


Свойства соединений p-элементов IIIA-подгруппа. Бор и его соединения.

Очень медленно и плохо, но взаимодействует со щелочами



В растворимое состояние бор проще перевести щелочным плавлением



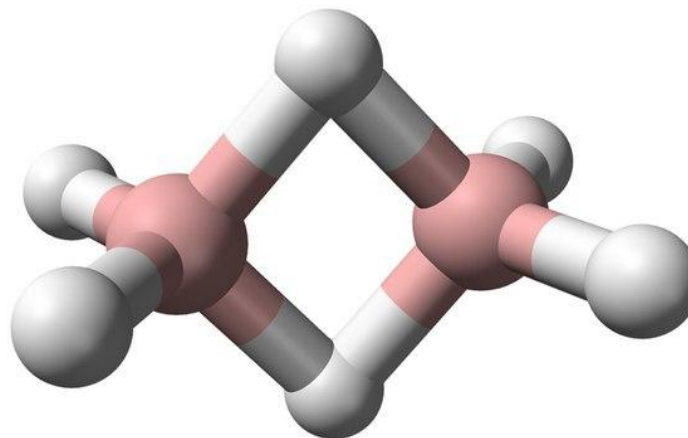
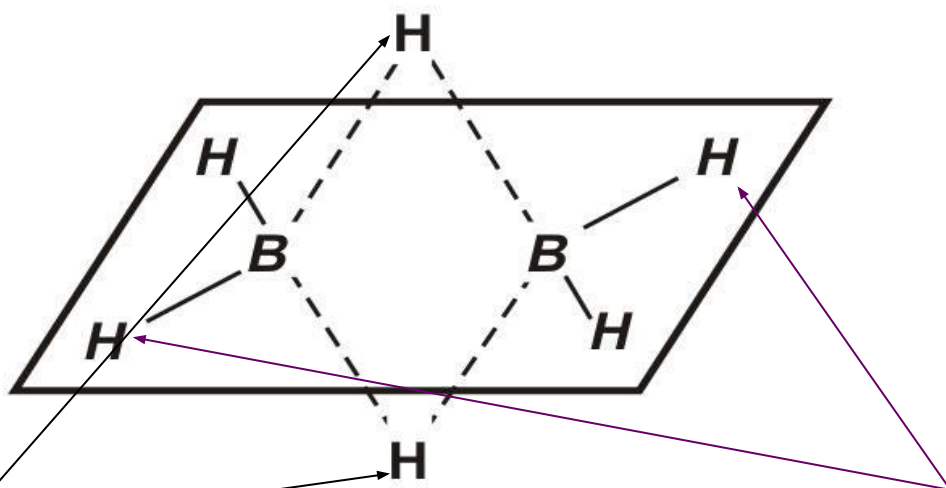
Свойства соединений p-элементов IIIA-подгруппа. Бор и его соединения.

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



pkdscare

Если тронуть эти атомы Н —
молекула разрушится

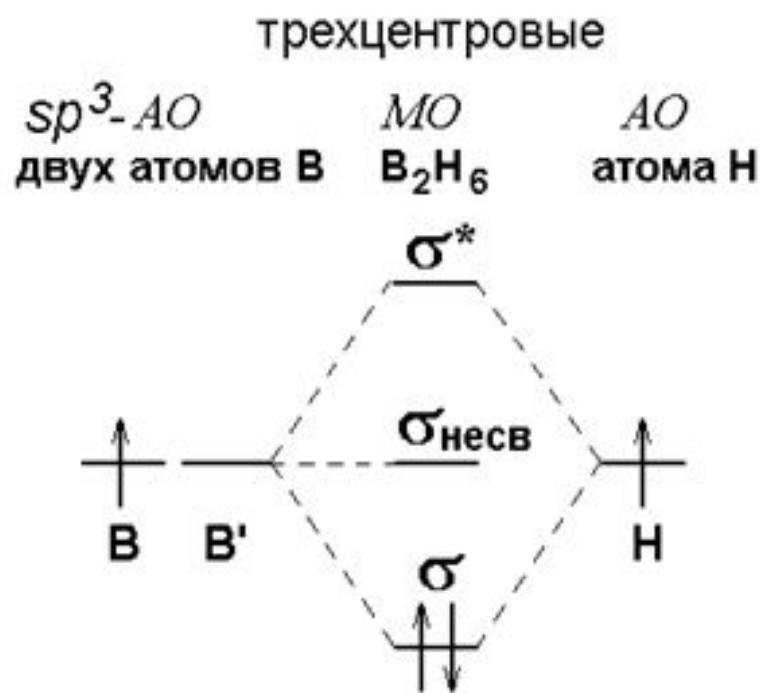
© ООО "Кирилл Мефодий"

Легко замещаемые
атомы Н

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 IIIA-подгруппа. Бор и его соединения.

Как следствие, электронодефицитная молекула мощно проявляет электроноакцепторные свойства:



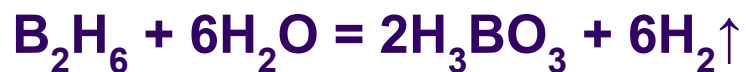
$\text{Li}[\text{BH}_4]$ — борогидрид лития, широко используется в органике, как мощный восстановитель. Например, с его помощью можно восстановить карбоновые кислоты прямо до спиртов.

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

Бороводороды неустойчивы, легко загораются на воздухе:



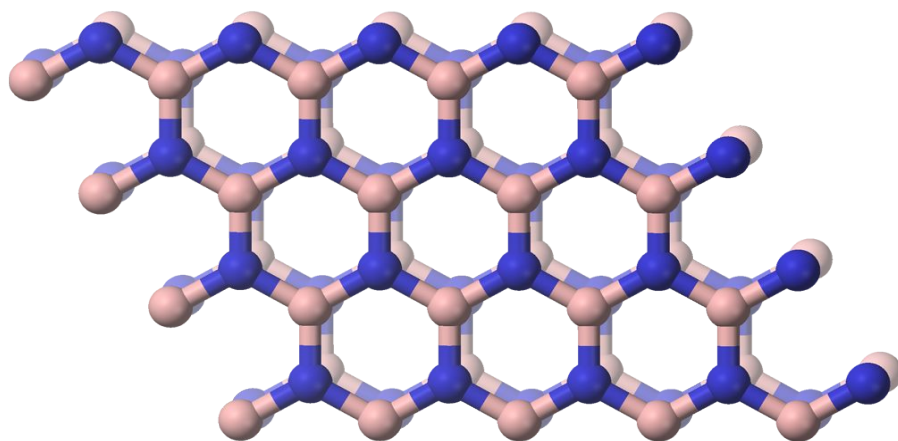
И проявляют свойства сильных восстановителей:



1 моль B_2H_6 — 6 моль H_2

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

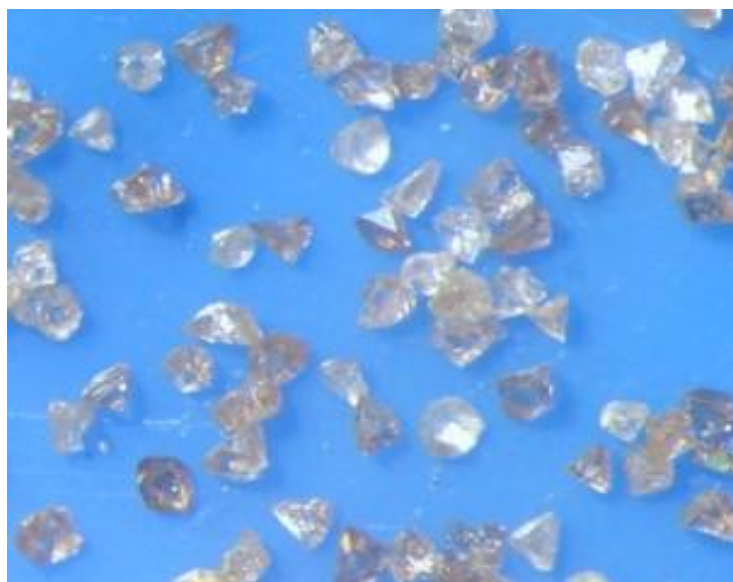
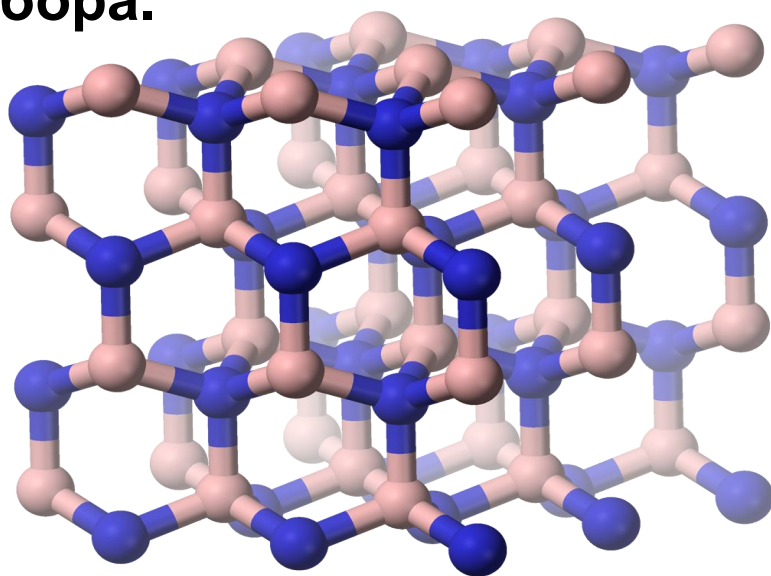
При прокаливании бора в атмосфере азота образуется нитрид бора BN — белый слоистый гетероатомный аналог графита:



Жирный на ощупь, образует шестиугольники, подобные графиту и бесконечные слои, пишет белым.
Но — диэлектрик!

Свойства соединений р-элементов IIIA-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 .

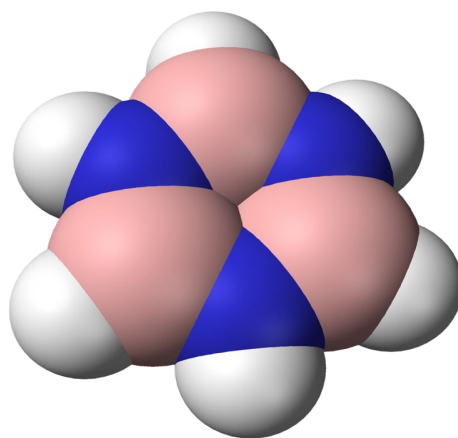
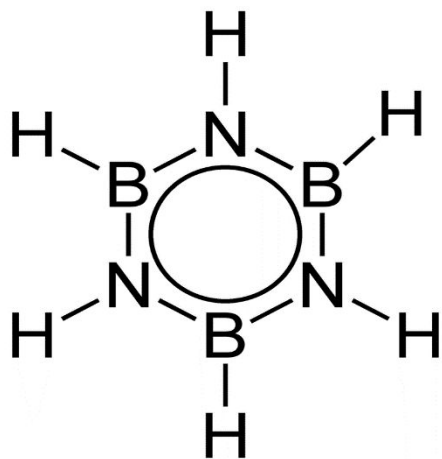
Тетраэдрическая структура и степень ионности, близкая к 0, определяют высокую устойчивость этих соединений: тугоплавкость и сверхтвёрдость.

Соединения бора

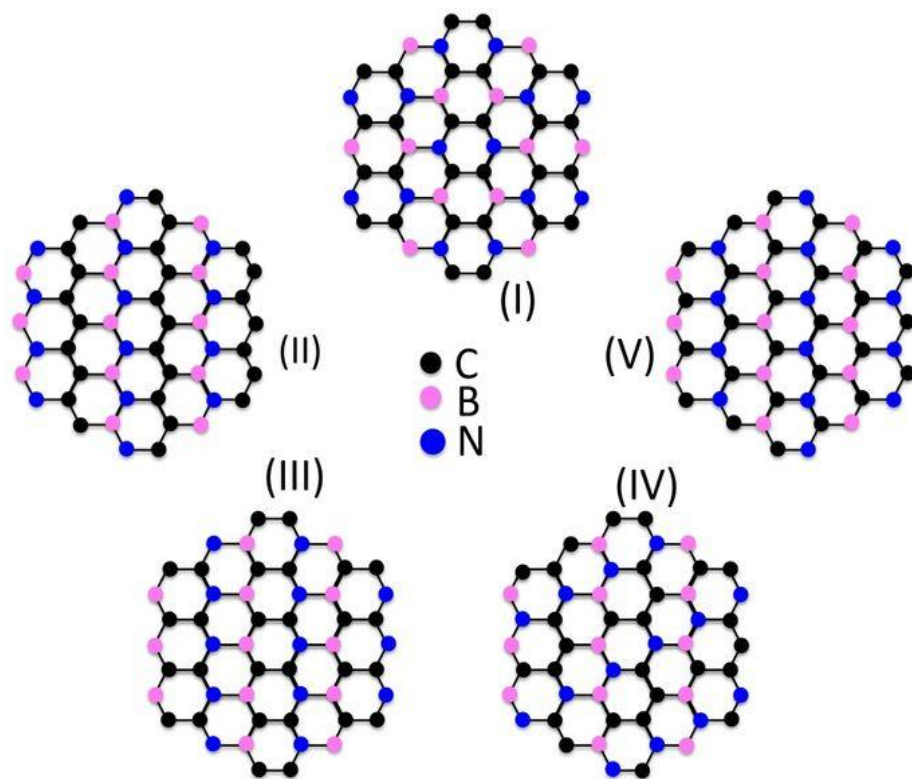
Триборинтриимид (боразол, боразин) — неорганический бензол.

Молекула полностью изoeлектронна бензолу, сходные $t^{\circ}_{\text{пл}}$ и $t^{\circ}_{\text{кип}}$, 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.

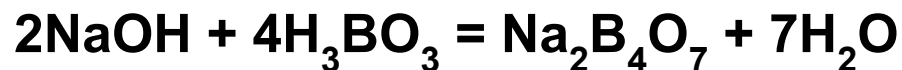
При гидратации B_2O_3 образуется ортоборная кислота



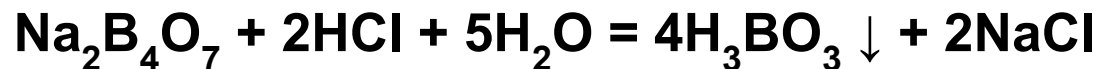
H_3BO_3 — очень слабая, малорастворимая в воде, одноосновная, $t^\circ_{пл} = 171^\circ C$, $\Delta H_{раств} > 0$, слоистый полимер с прочными водородными связями.



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



Но!

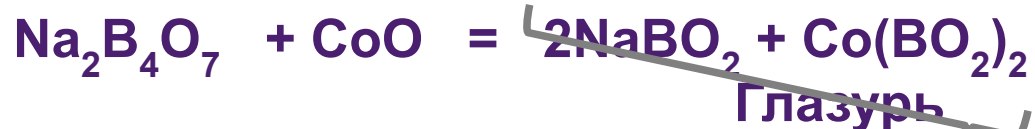
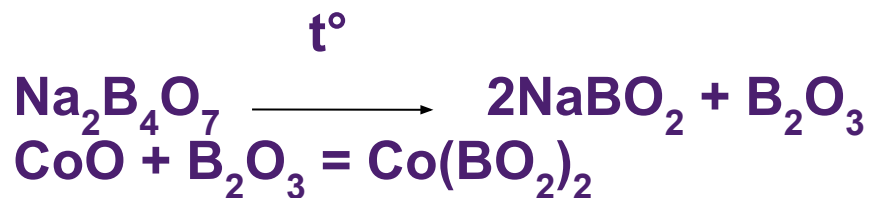


Соединения бора

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

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

Расплав буры растворяет оксиды металлов:



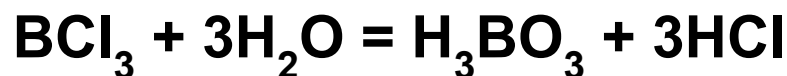
Соединения бора

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:

В — 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.

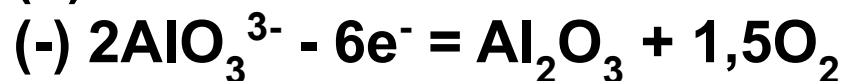
Получение: электролиз расплава Al_2O_3 (5-10%) в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (90-95%, чтобы снизить $t_{\text{пл}}^\circ$ с 2000°C до 900°C).

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.

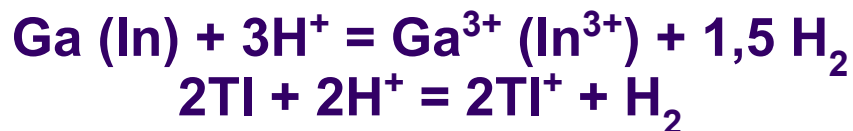
$$E^{\circ}(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}) = -0,53 \text{ В}$$

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

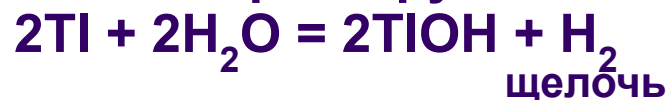
$$E^{\circ}(\text{Tl}^{+}/\text{Tl}) = -0,34 \text{ В}$$

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:

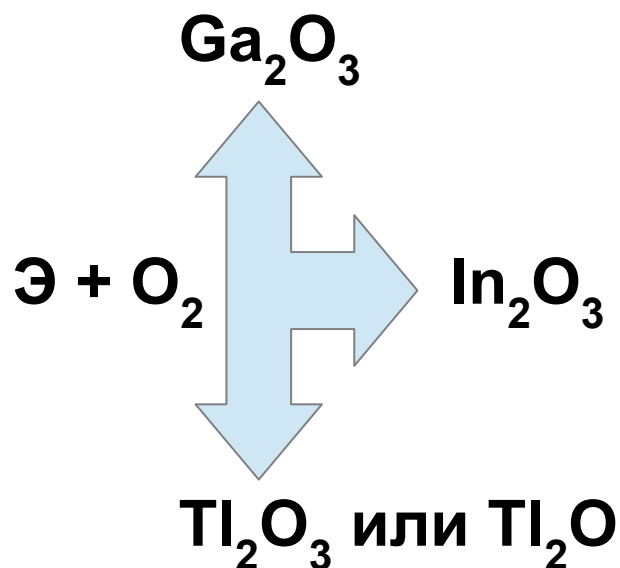


Галлий, индий, таллий.

Ga, как и Al, амфотерен и растворяется в водных растворах щелочей ($\text{K}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]$ 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:

Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Амфотерен	слабоамфотерен	основной
Падение термической устойчивости		

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

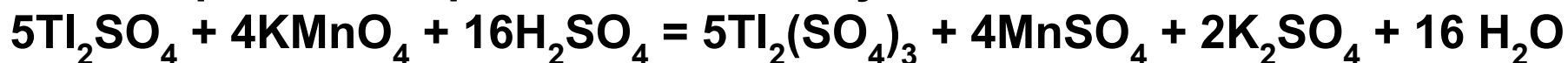
1. Основные соединения: в +1.

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

Сравните: $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$, $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$.



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



3. Ряд соединений $\text{TI}(\text{I})$ имеет сходные черты с соединениями щелочных металлов:

$\text{TI}(\text{OH})$ — сильное основание, большинство солей TI^+ хорошо растворимы в воде, наблюдается изоморфизм солей ЩМ и TI^+ (совместно кристаллизуются).

4. Есть некоторое сходство с соединениями Ag^+ :

$\text{TI}(\text{OH})$ разлагается уже при 100°C ;

$\text{TI}(\text{NaI})$ малорастворимы и светочувствительны;

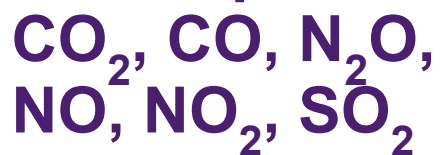
TI_2SO_4 и TI_2S малорастворимы.

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 р-элементов

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

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

**С р-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 сверхтвёрдость.

**Спасибо
за внимание!**