

Обзор *p*-элементов Неметаллы

Лекция 28

Элементы-неметаллы

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							

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

1. Число валентных e^- : $n=N-10$
2. Электроотрицательность увеличивается слева направо и снизу вверх
3. Основные положительные степени окисления n , $n-2$
4. Основная отрицательная степень окисления $-(8-n)$

Основные характеристики неметаллов

1. Молекулярные, слоистые или цепочечные структуры с малыми к.ч.
2. Плохо проводят электричество, $d\sigma/dT > 0$
3. Обладают малой эластичностью и большой хрупкостью
4. Имеют высокие значения электроотрицательности, большие потенциалы ионизации
5. Легко образуют анионы, реагируя с металлами
6. Не выделяют водород из кислот
7. Образуют ковалентные оксиды, обычно с кислотными свойствами
8. Образуют молекулярные фториды
9. Образуют молекулярные гидриды, обладающие восстановительными свойствами

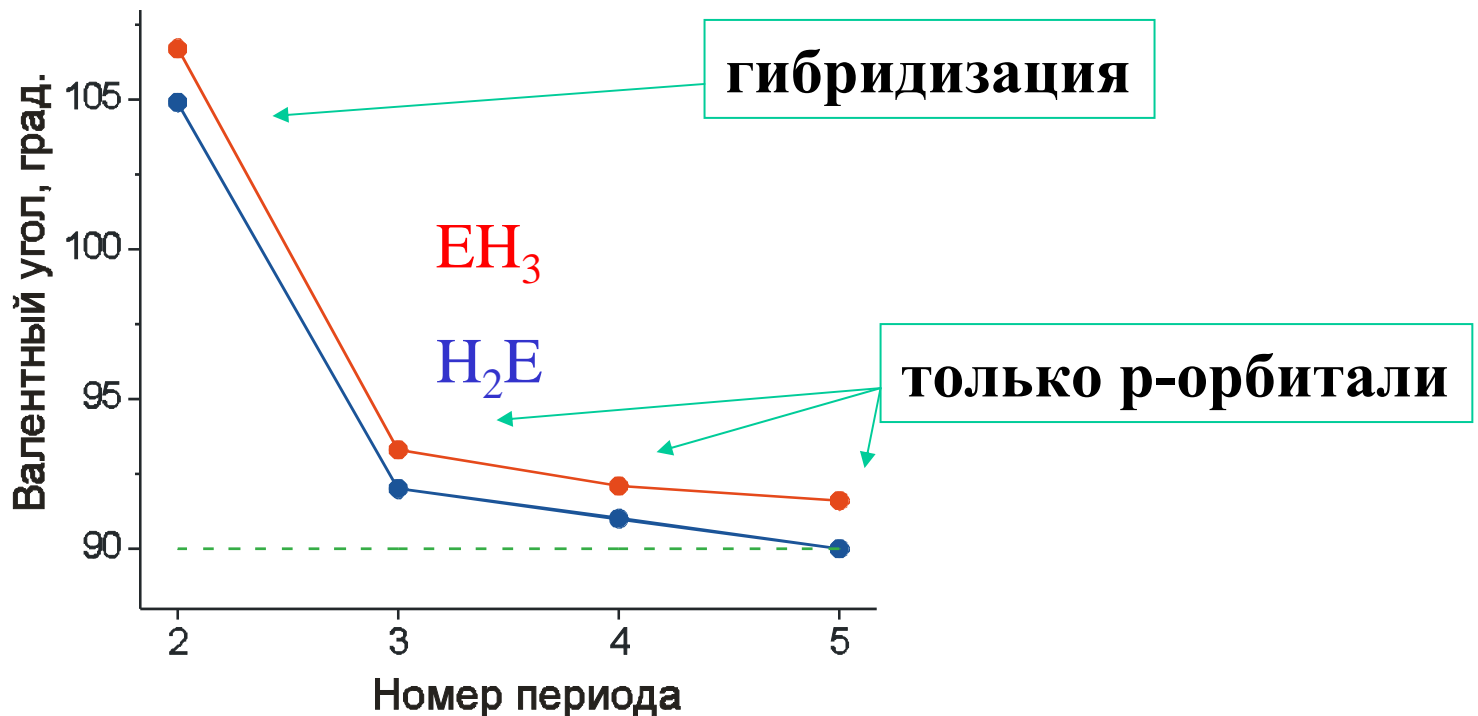
Нетипичные свойства неметаллов

1. Графит – двумерный проводник металлического типа
2. Кремний и германий имеют низкую для неметалла электроотрицательность, $\chi^{A-R} \approx 1.8$
3. Бор демонстрирует высокие координационные числа (5, 6)
4. Полоний – вырожденный полупроводник

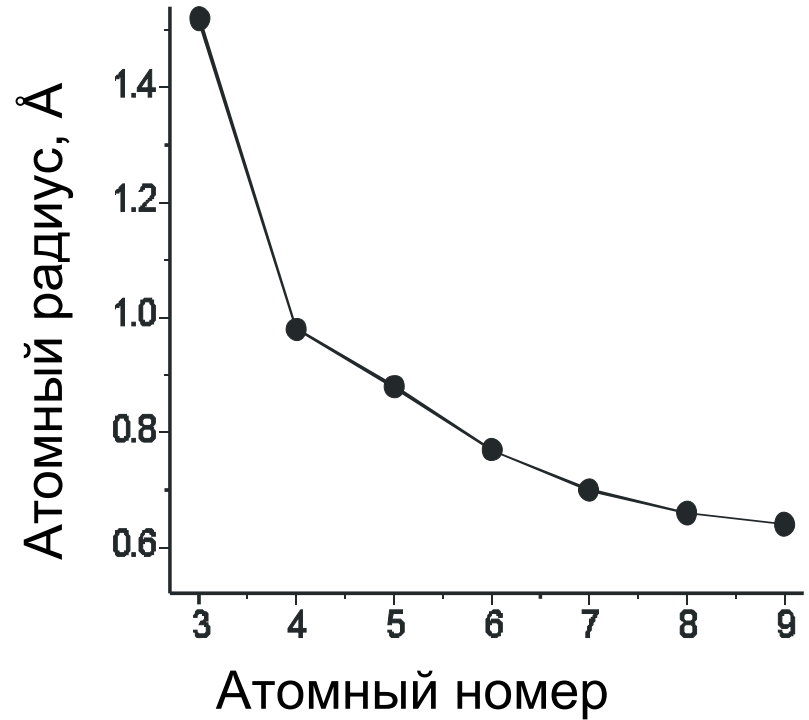
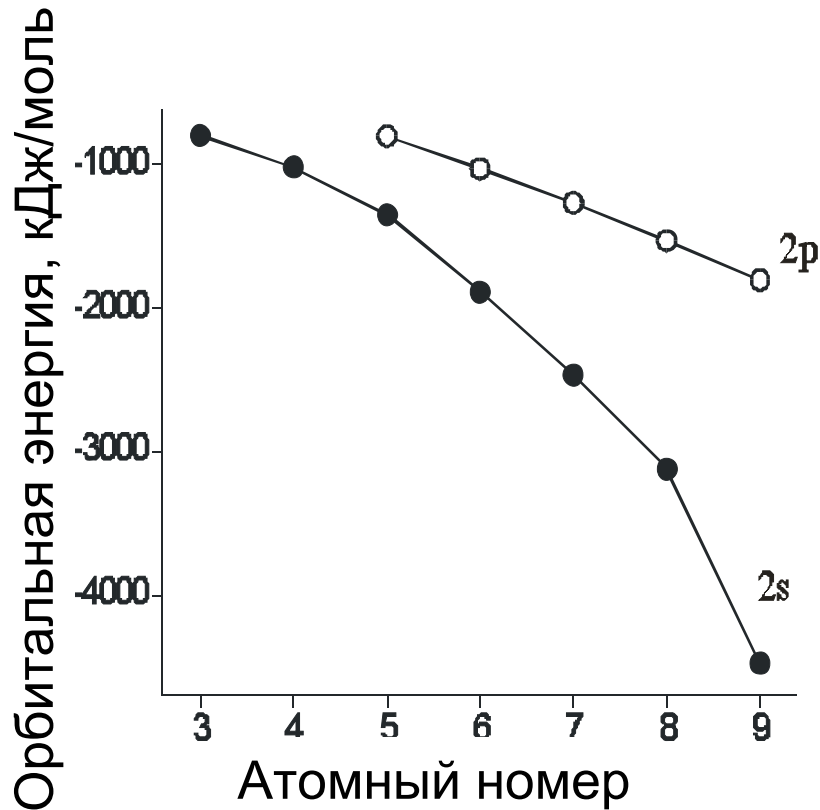
	1	2		13	14	15	16	17	18
H								(H)	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr			In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra								

Особенности 2го периода

Только у атомов элементов 2го периода остов состоит из 1s-оболочки. Как следствие, валентные 2s и 2p орбитали находятся в одной и той же области пространства –
– смешивание орбиталей реально!



Орбитальные радиус и энергия



Только для элементов 2-го периода:

малый радиус + высокая электроотрицательность

Водородная связь

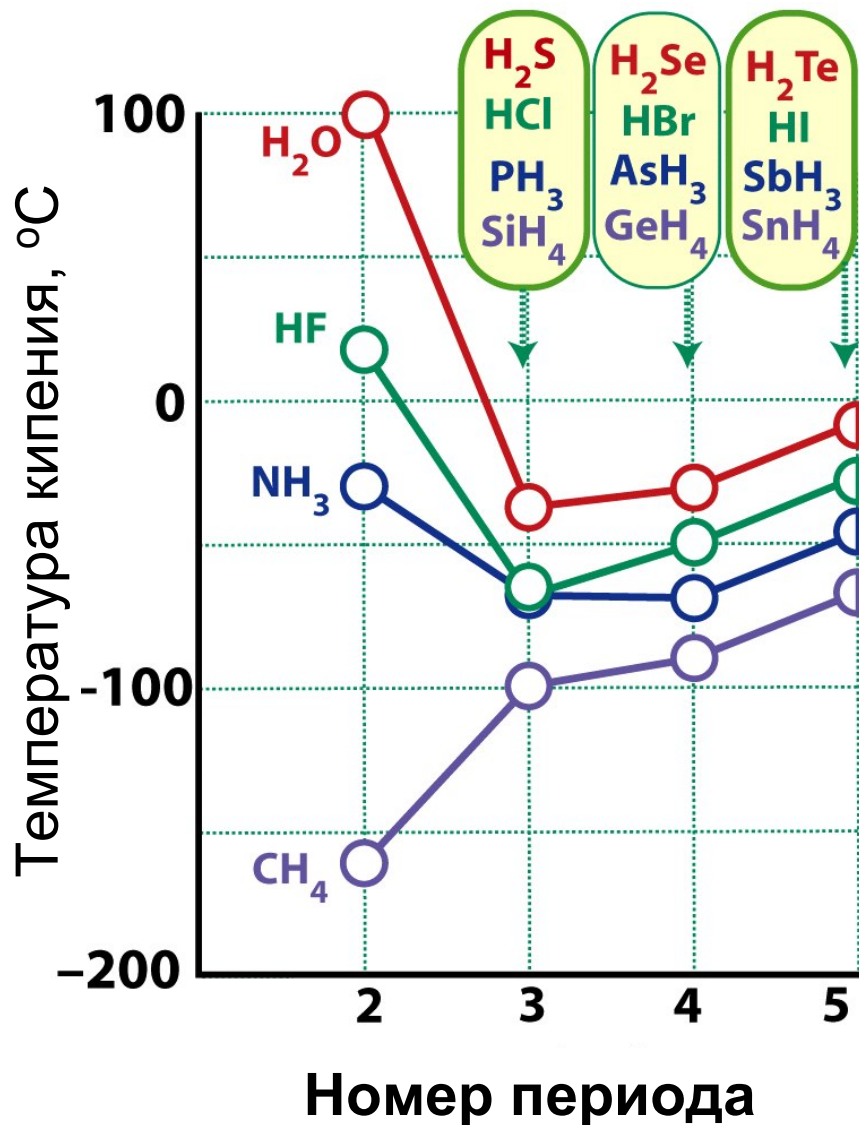
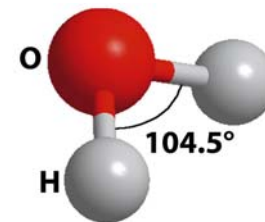
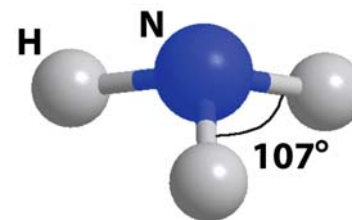


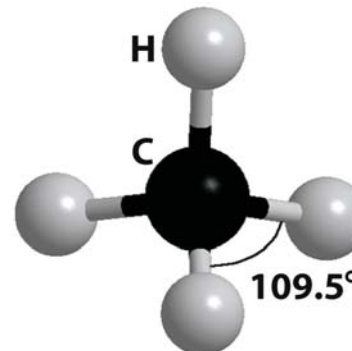
Figure 9-4
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



вода H₂O



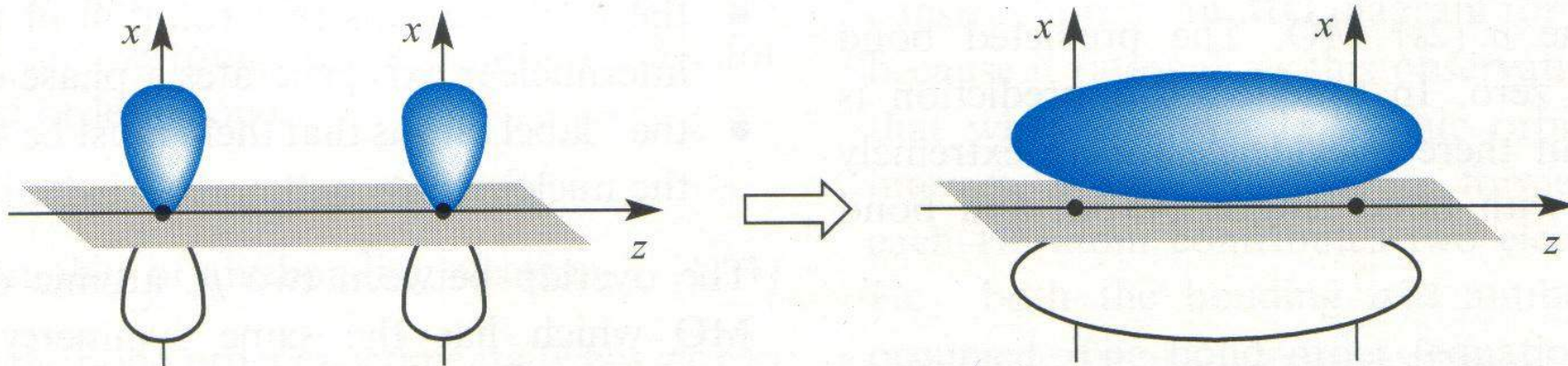
аммиак NH₃



метан CH₄

Structure 9-5
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Особенности π -взаимодействия



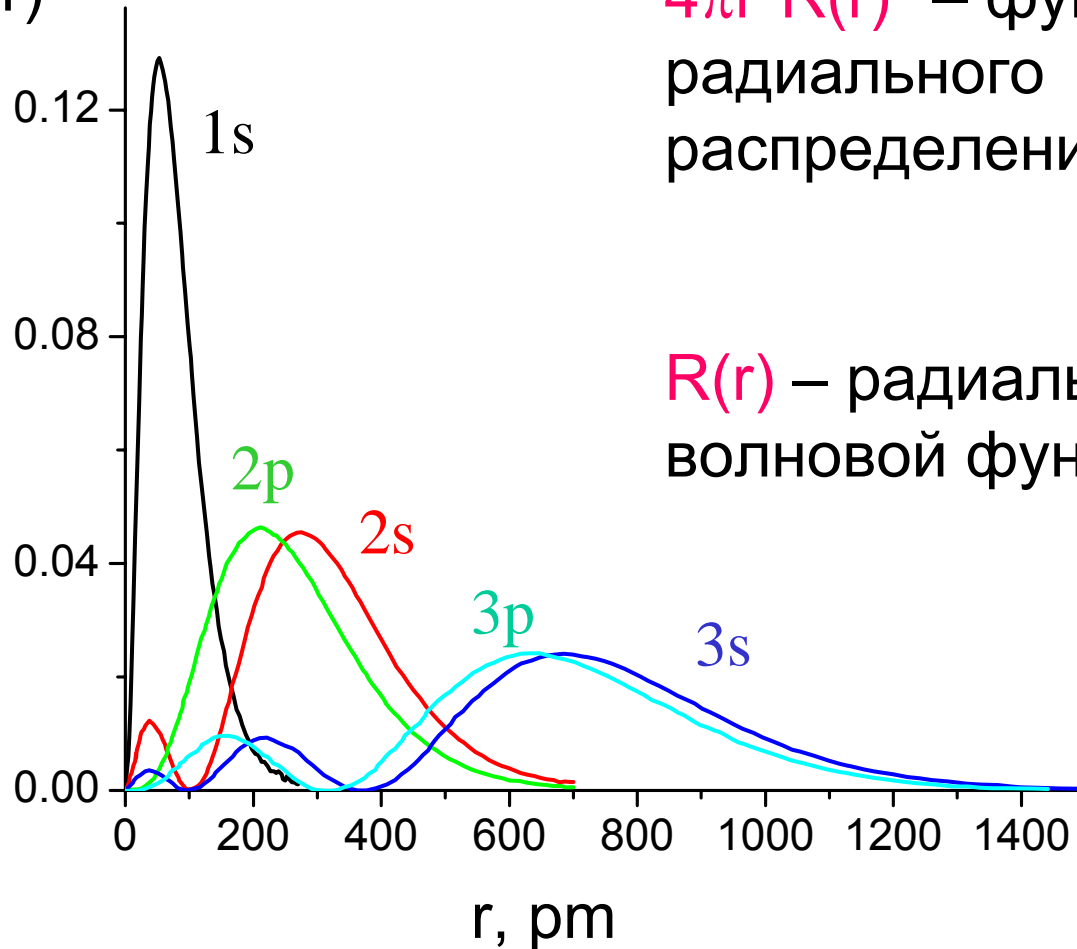
Для образования прочной π -связи необходимы: сильное сближение атомов и большая электроотрицательность атомов

Для элементов 3-го периода препятствием служит отталкивание заполненных оболочек [Ne]

Для элементов 2-го периода такого препятствия нет – $1s^2$ внутренний слой ([He]) очень компактен.

Протяженность орбиталей

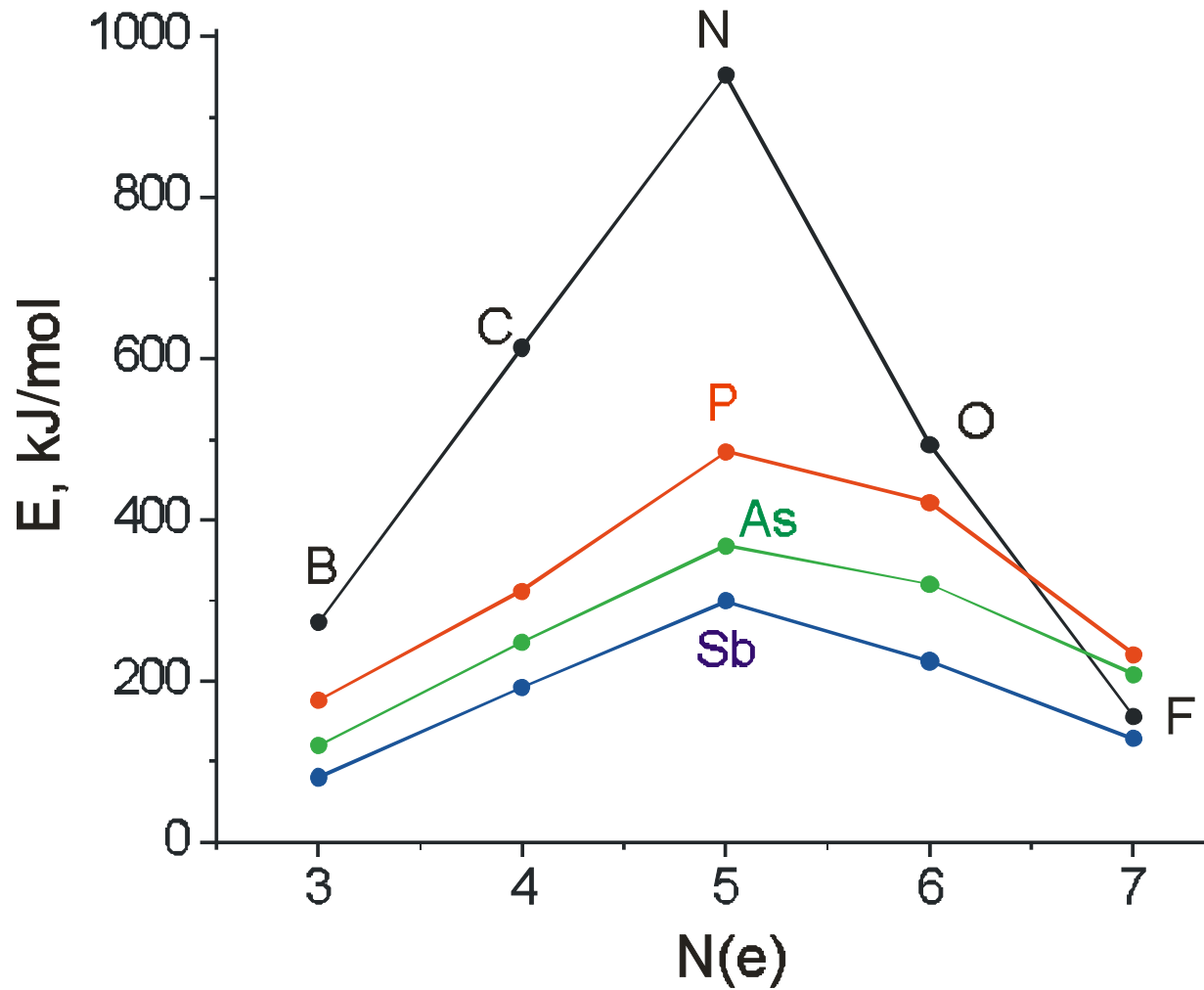
$$4\pi r^2 R(r)^2$$



$4\pi r^2 R(r)^2$ – функция радиального распределения

$R(r)$ – радиальная часть волновой функции

Энергия связи X_2



Относительная прочность π -связи

Элементы 2го периода:

двухатомные молекулы
 N_2 и O_2 с кратной
связью



$$E(N_2) - 3E(N-N) = 476 \text{ кДж}$$

$$E(O_2) - 2E(O-O) = 209 \text{ кДж}$$



Предпочтение кратной
связи

Элементы 3го периода:

тетраэдрическая
молекула P_4 циклическая
молекула S_8



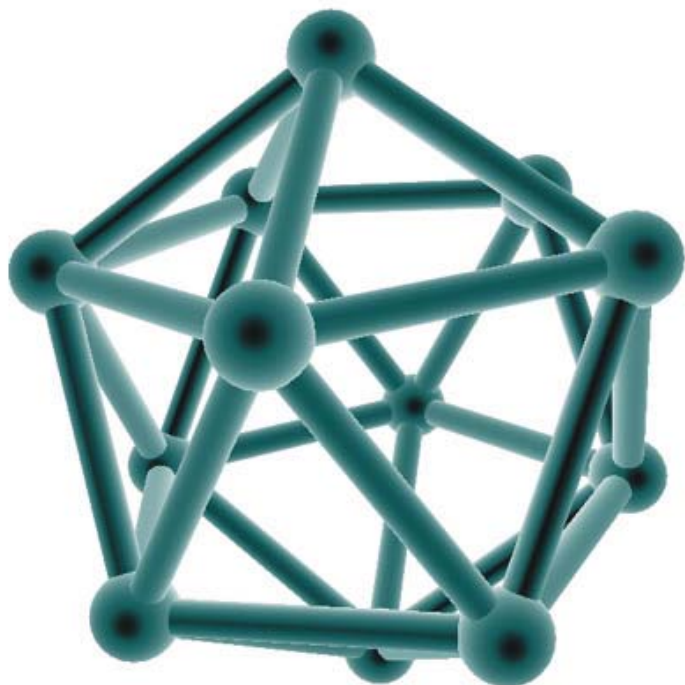
$$2E(P_2) - E(P_4) = -259 \text{ кДж}$$

$$4E(S_2) - E(S_8) = -418 \text{ кДж}$$



Предпочтение
катенации

Особенности бора



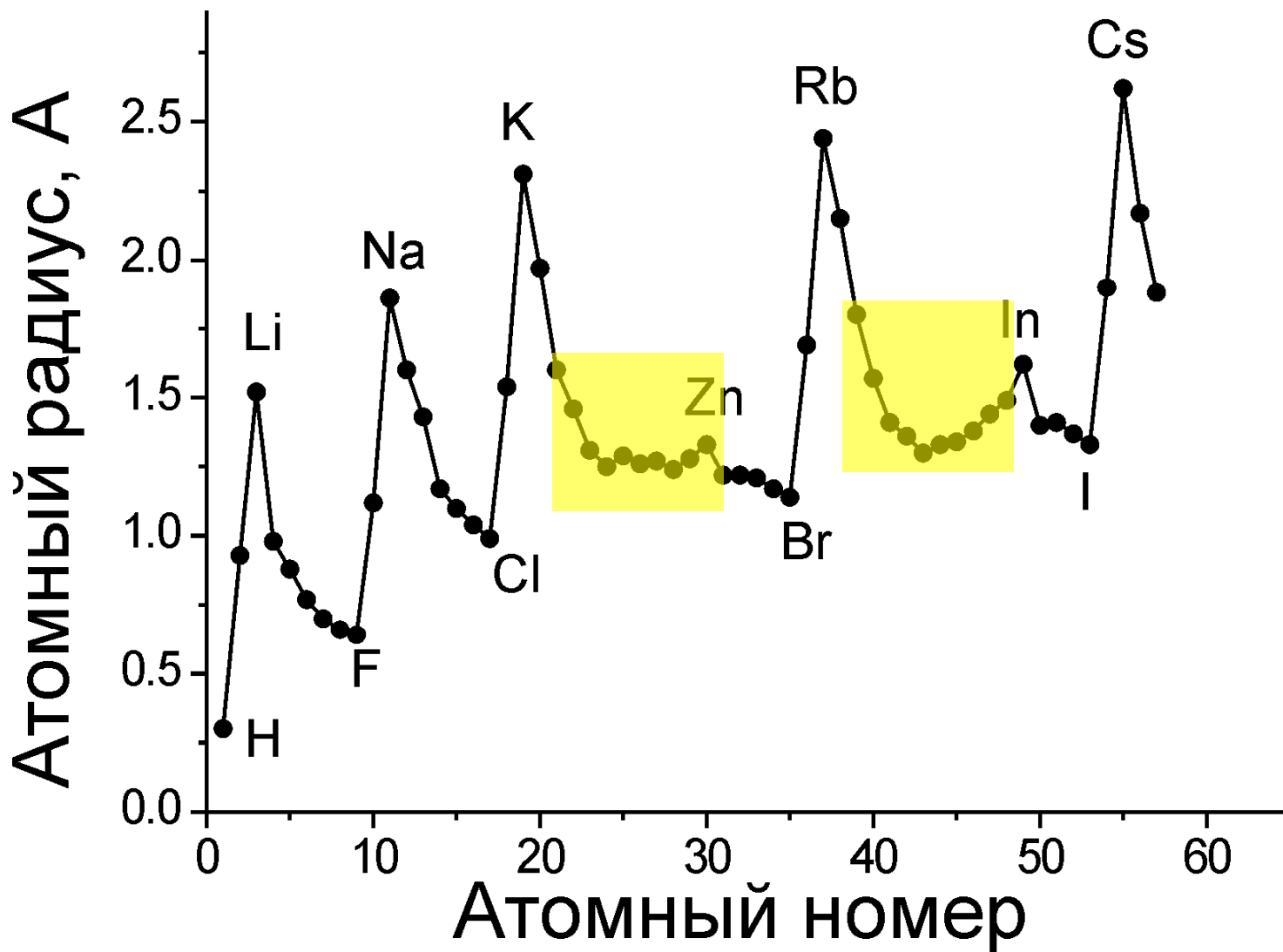
$d(\text{B}-\text{B}) = 147 \text{ pm}$
к.ч. = 5 + ...

1. Относительно большой радиус
2. Число валентных электронов меньше числа валентных орбиталей
3. Малая разница энергии 2s и 2p орбиталей

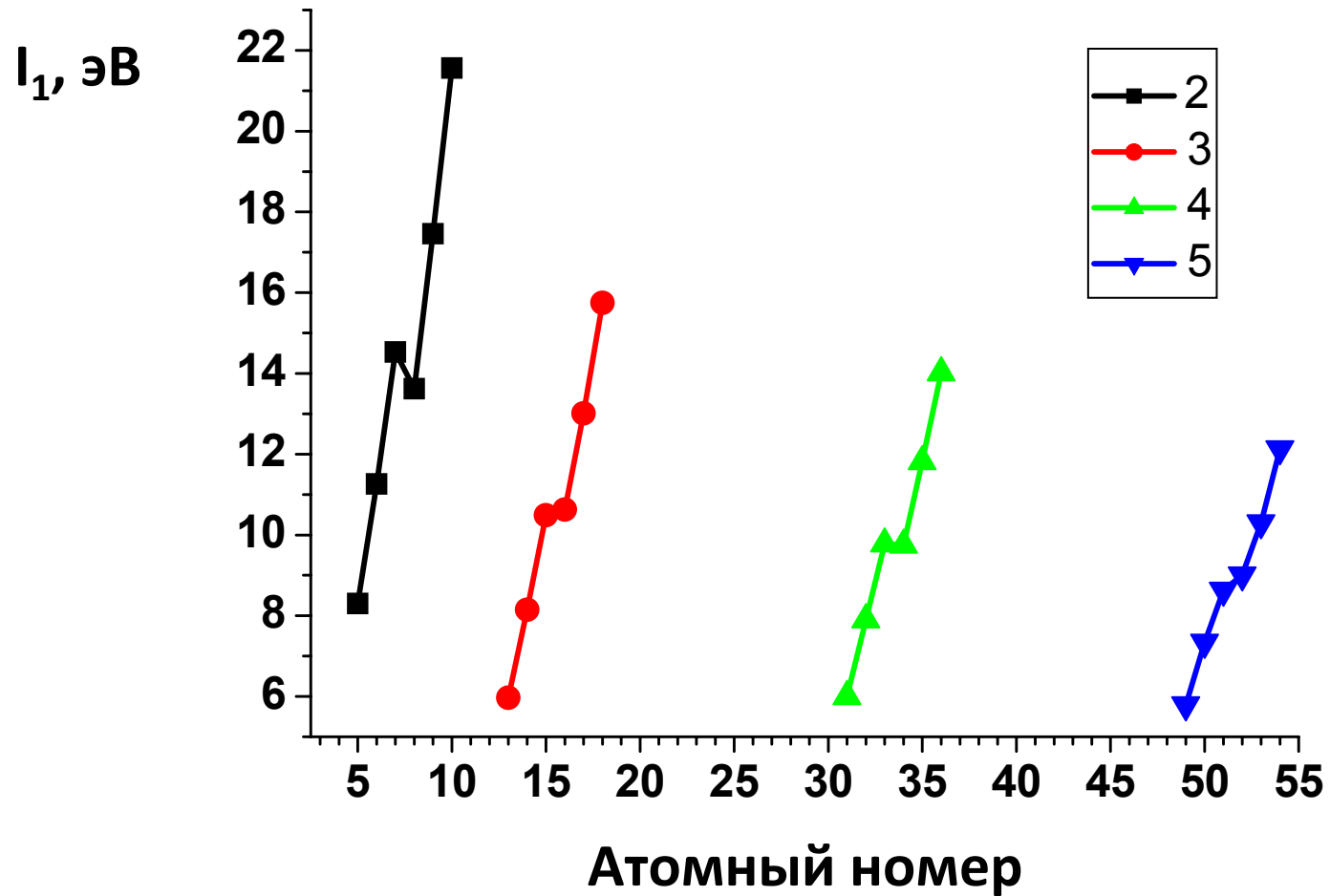


**Образование
электрондефицитных
молекул**

Атомные радиусы



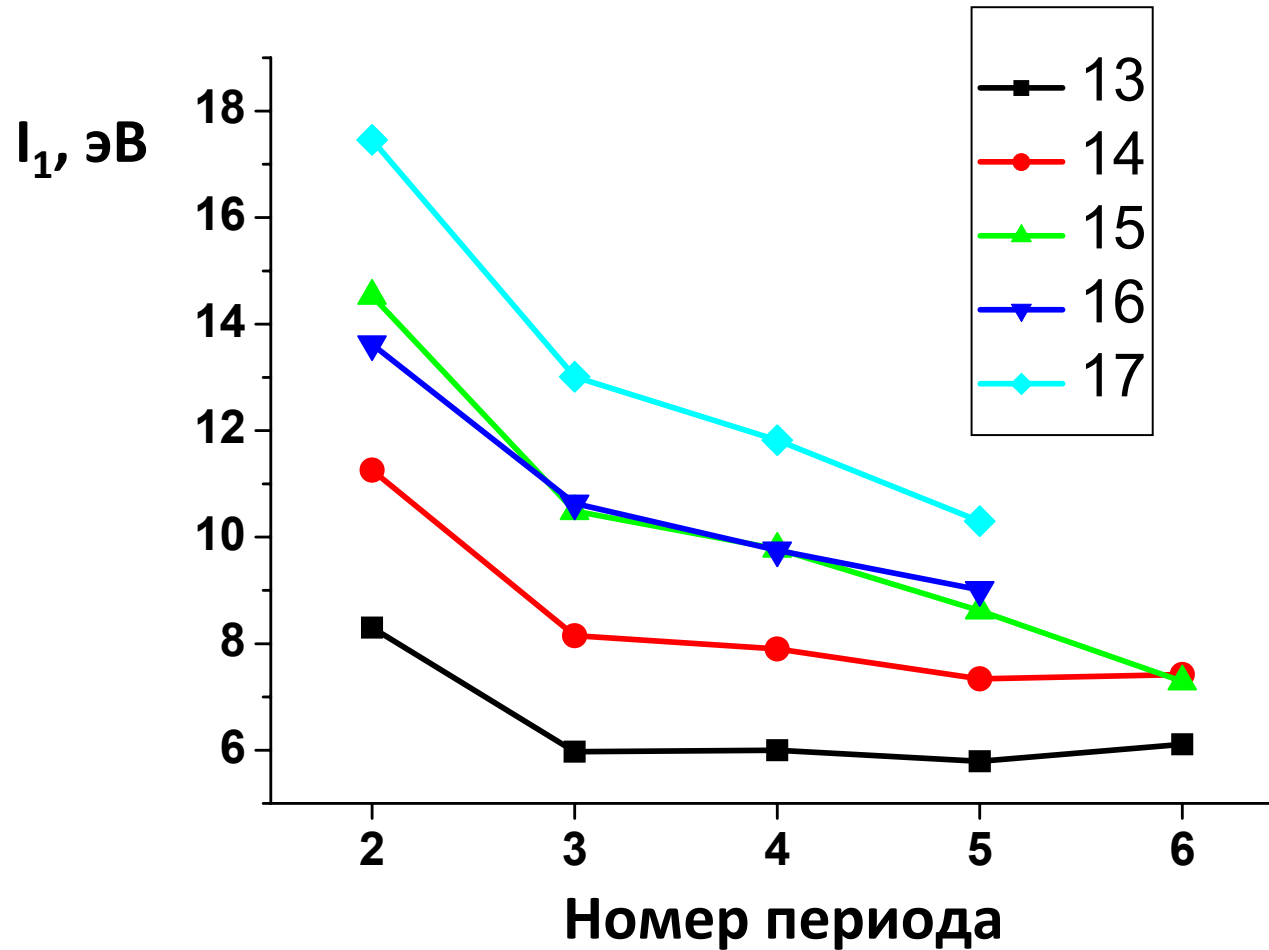
1й потенциал ионизации



N: [He]2s²2p³

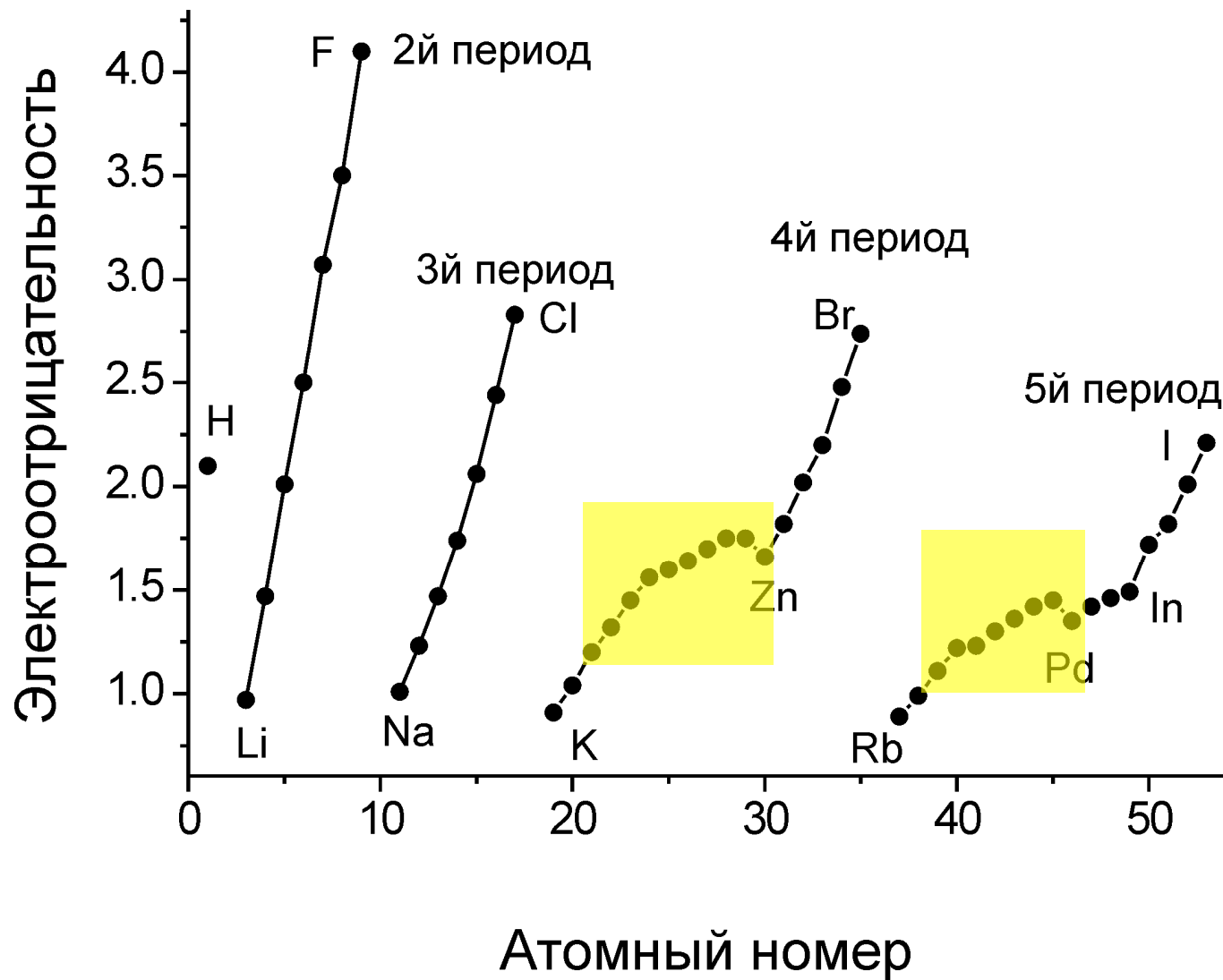
O: [He]2s²2p⁴

1й потенциал ионизации

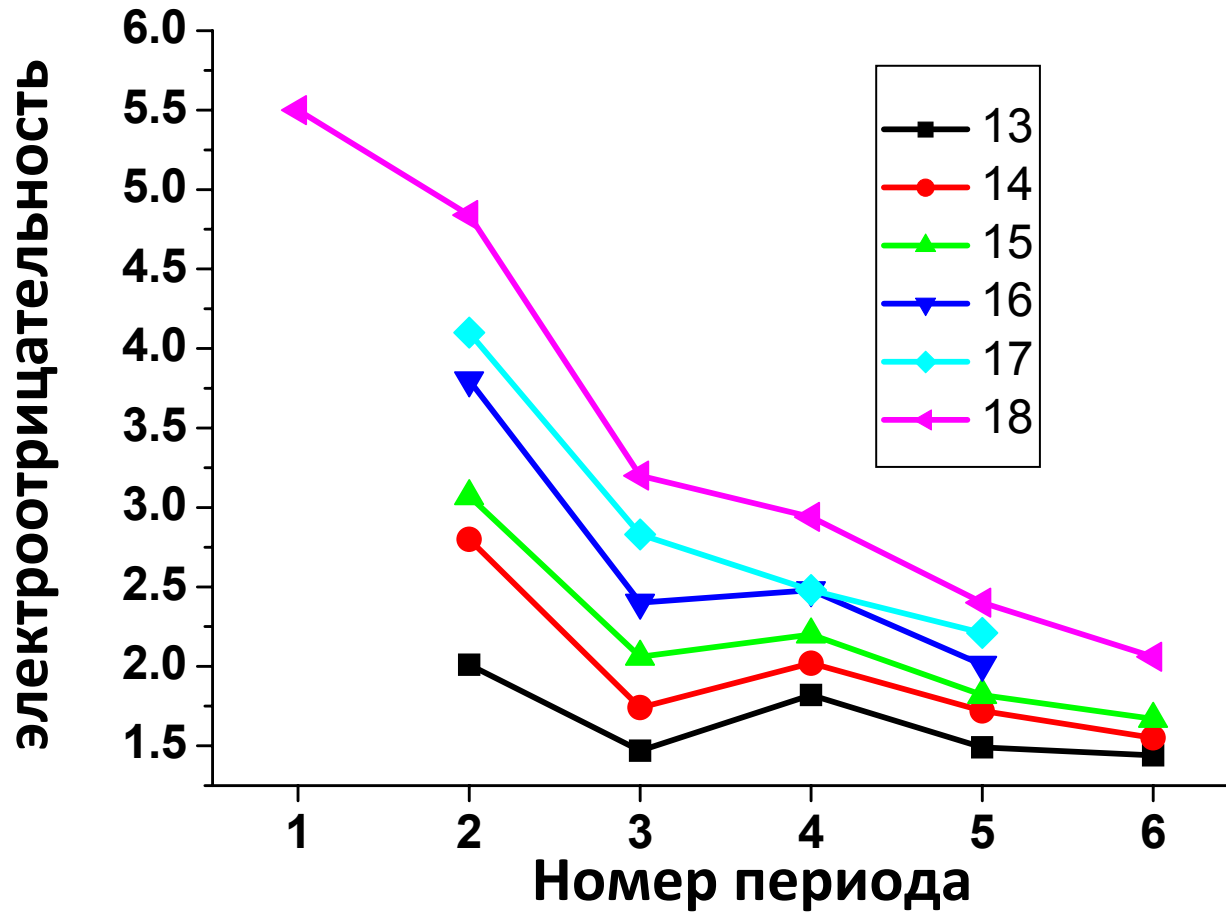


Учет электронной конфигурации ($3d^{10}, 4f^{14}$)

Электроотрицательность

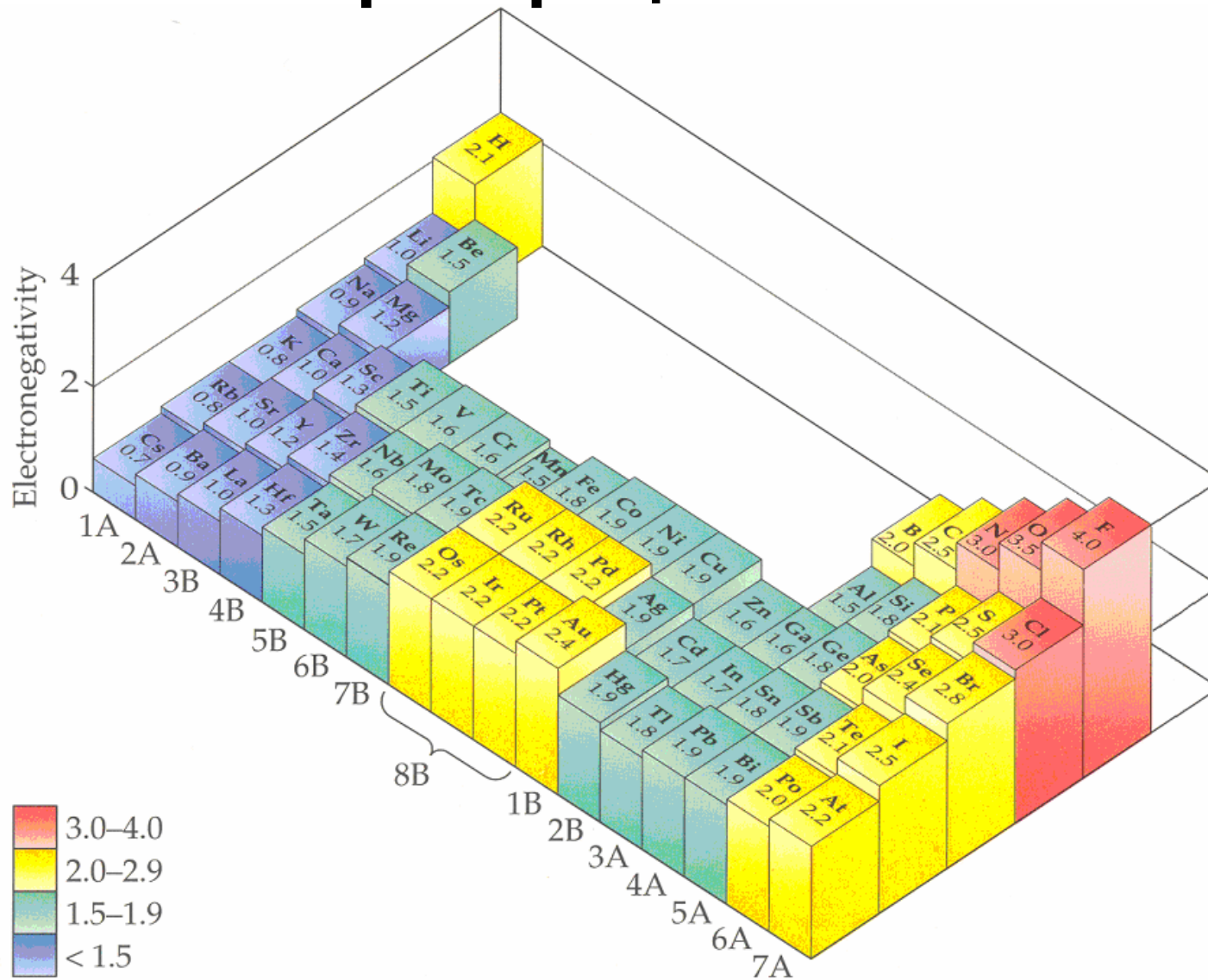


Электроотрицательность

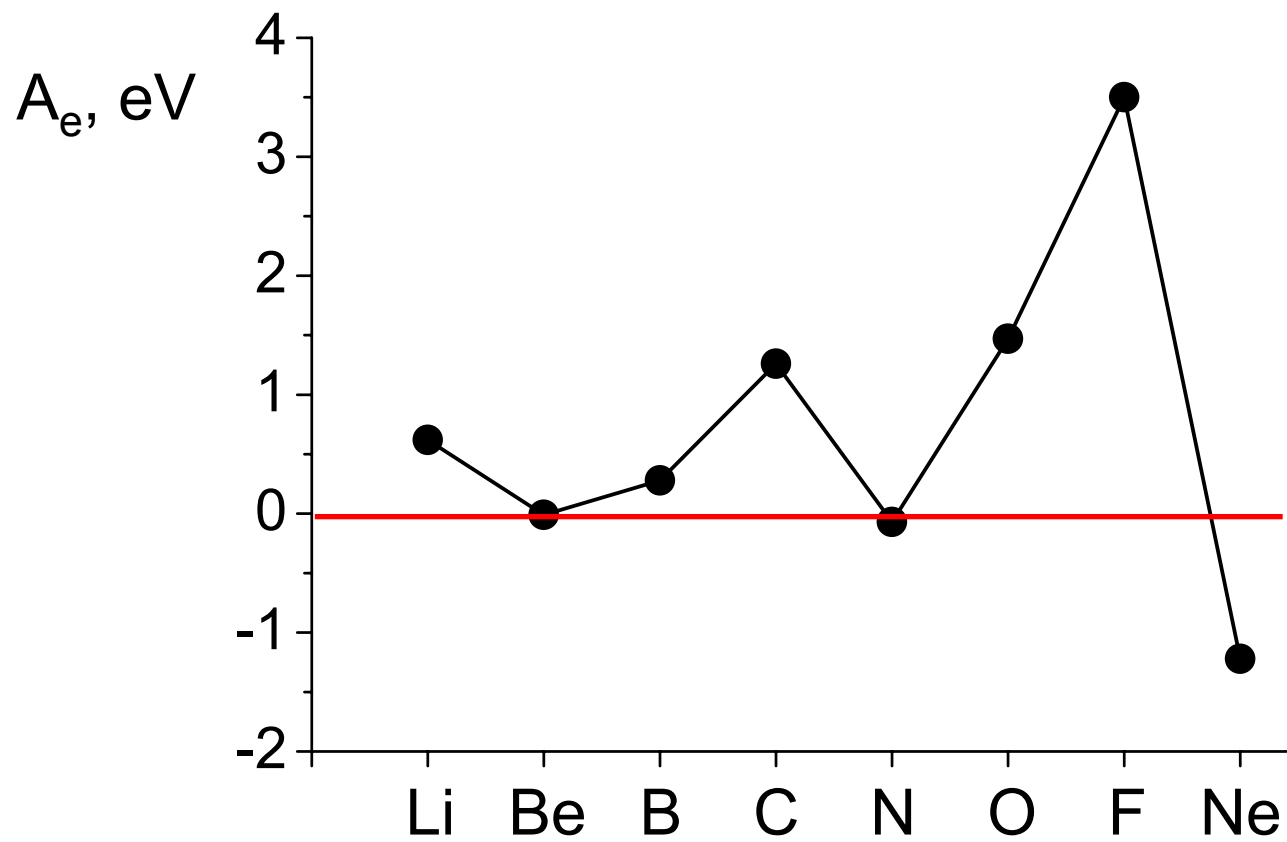


Учет электронной конфигурации ($3d^{10}, 4f^{14}$)

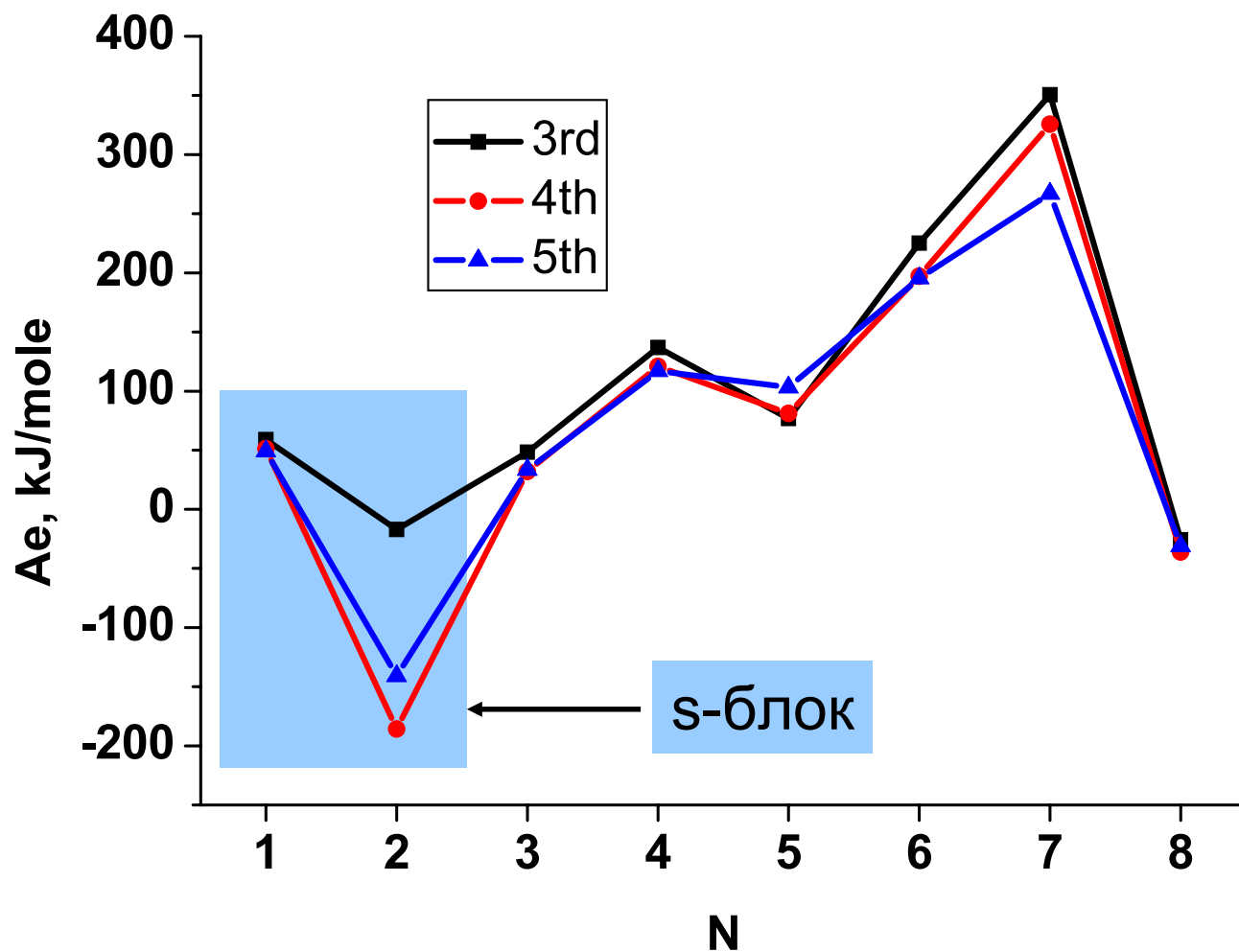
Электроотрицательность



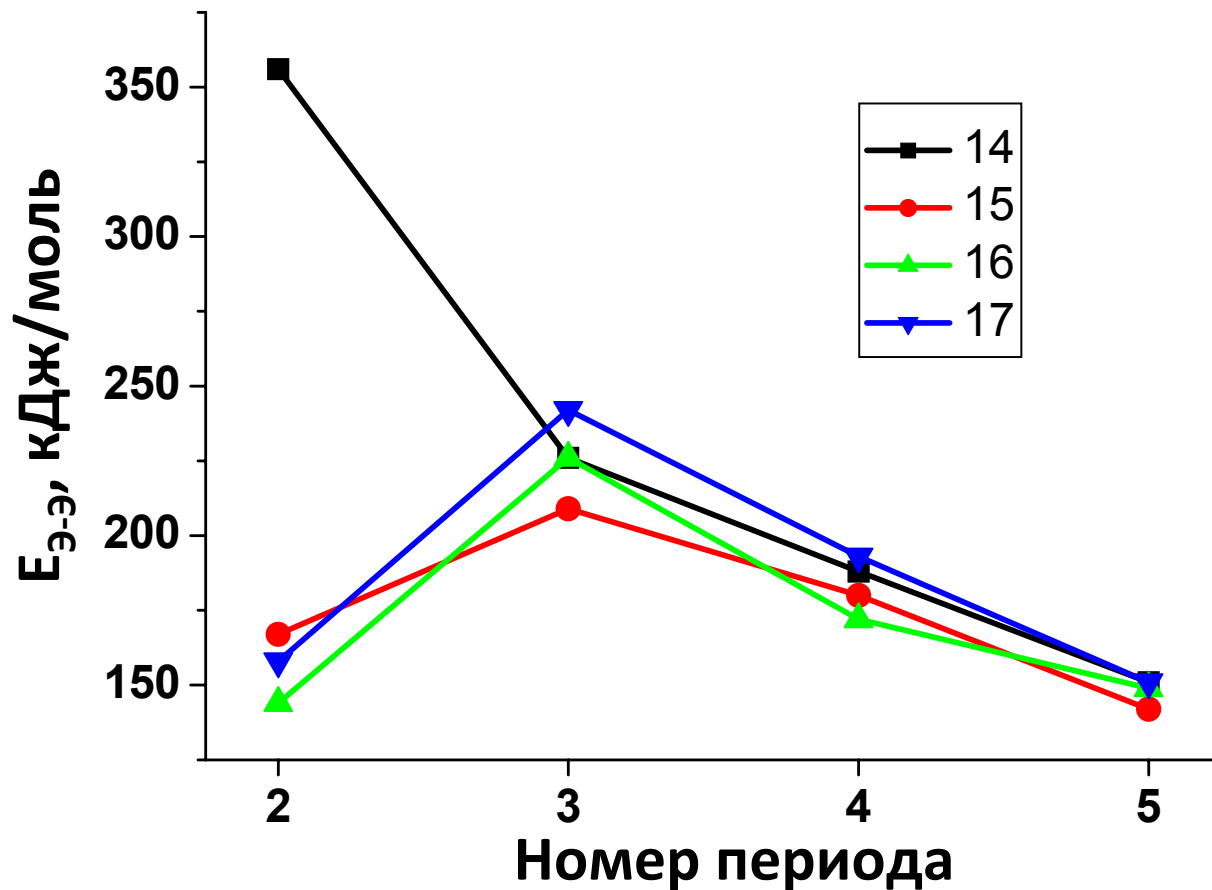
Сродство к электрону



Сродство к электрону

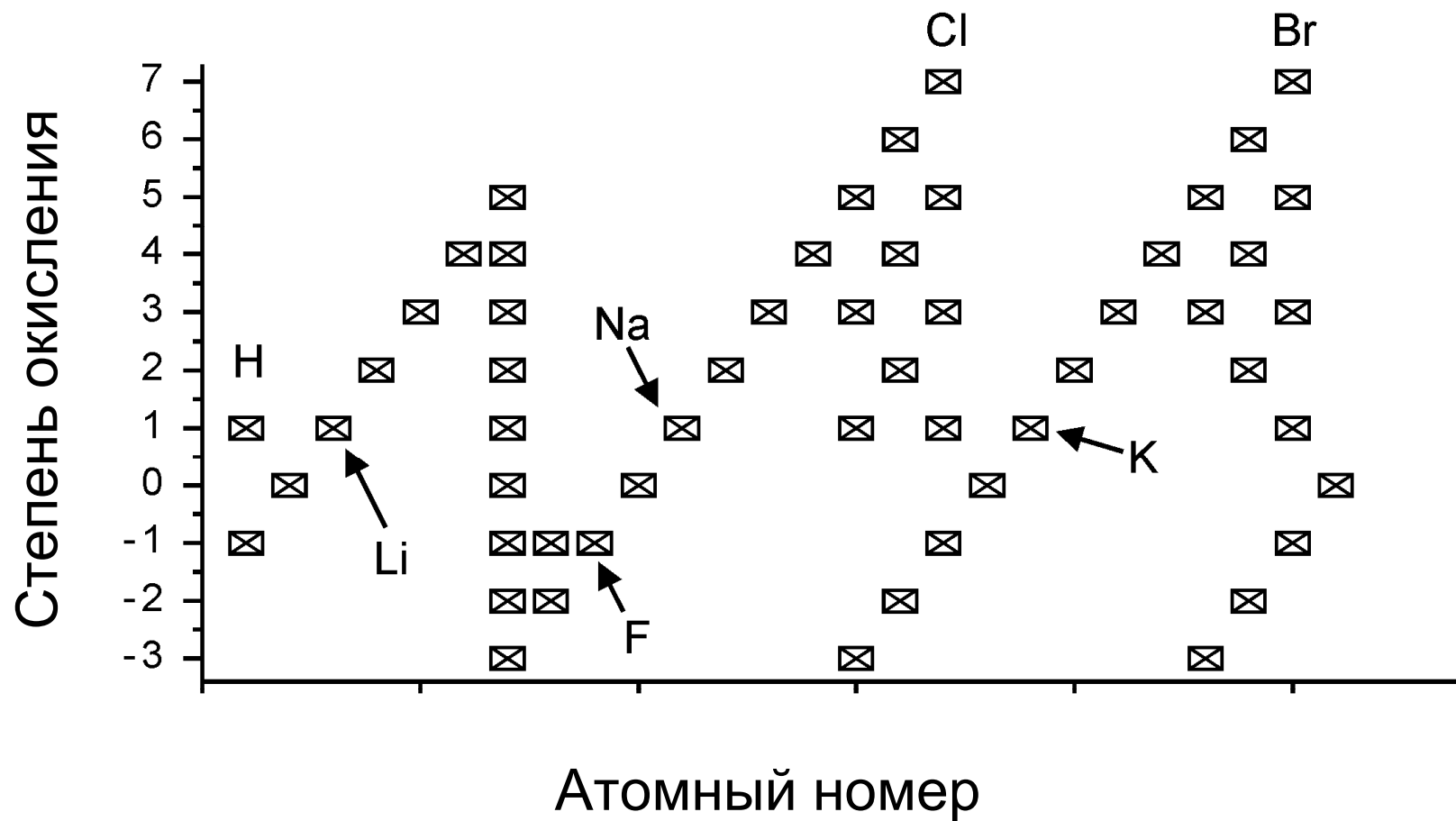


Катенация



- Для 2-го периода – кратная связь, для прочих – катенация
- Углерод – исключение из-за e-конфигурации
- В 3-м периоде катенация наиболее выгодна

Степени окисления



Стабильные степени окисления

13

14

15

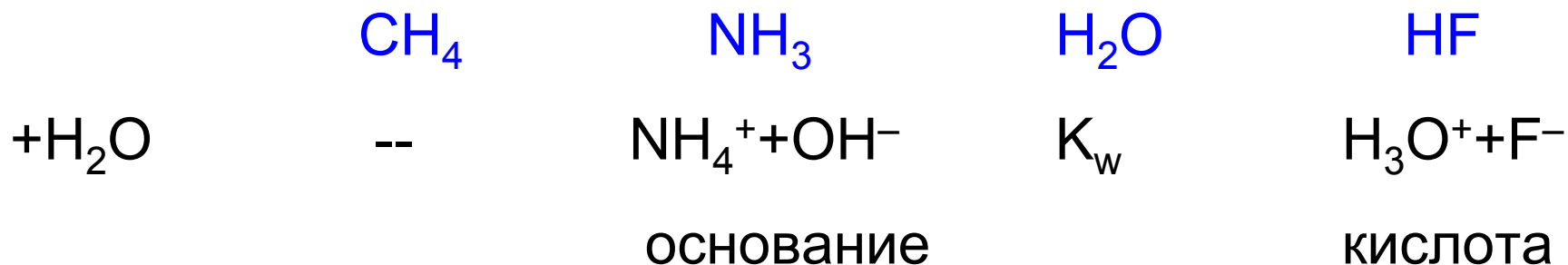
16

17

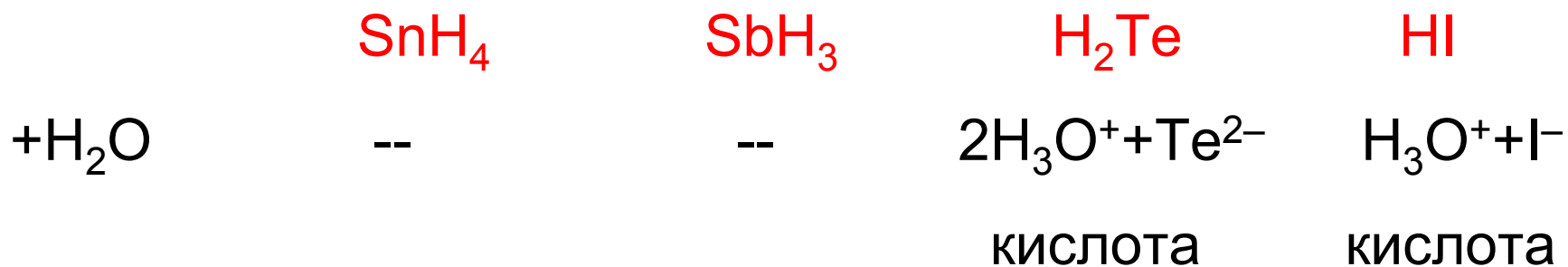
18

					H	He
B	C	N	O		F	Ne
Al	Si	P +1,+3	S +4		Cl +1,+5	Ar
Ga	Ge	As +3	Se +4		Br +5	Kr
In	Sn +2	Sb +3	Te +4		I +5	Xe +2,+6
Tl +1	Pb +2	Bi +3	Po ?		At ?	Rn

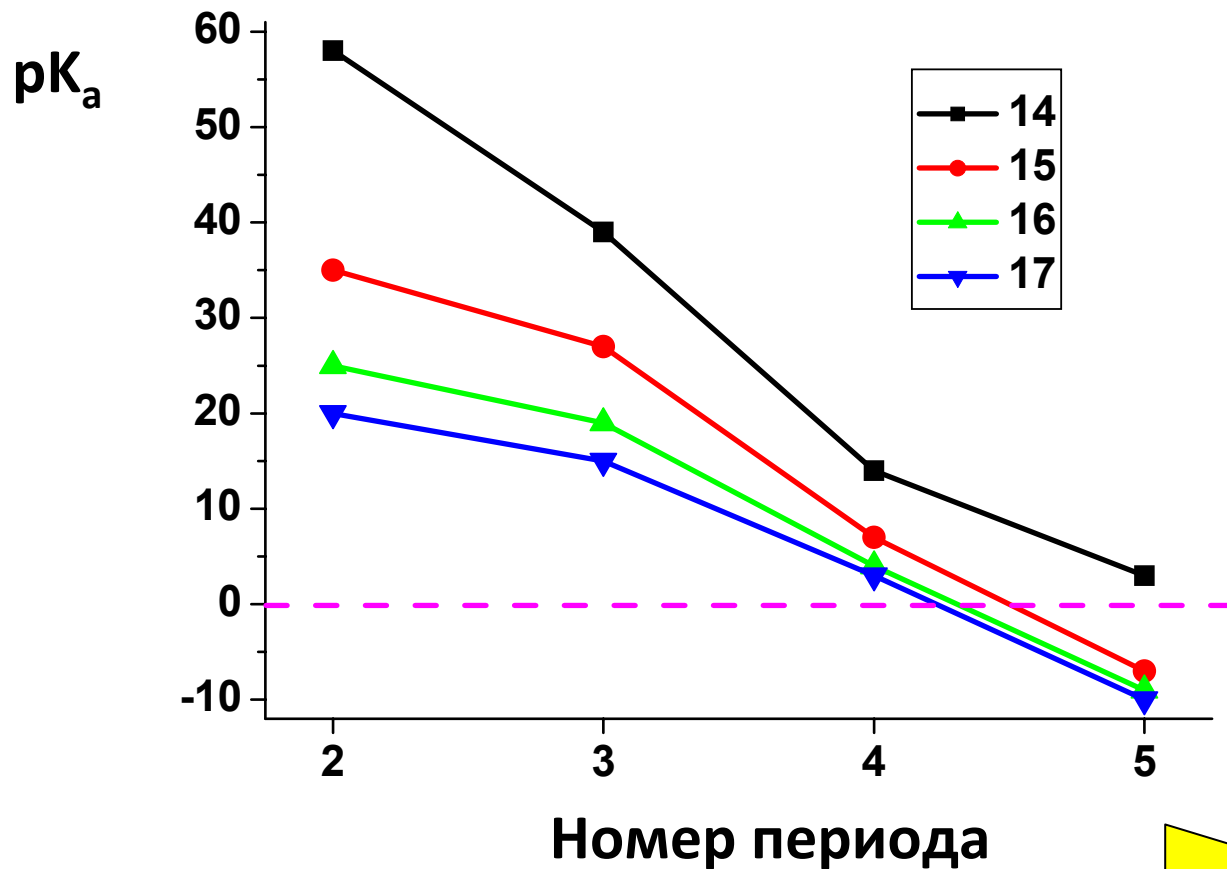
Свойства гидридов



Увеличение электроотрицательности X



Свойства гидридов



Увеличение электроотрицательности

Увеличение силы кислот

Диаграммы Фроста для галогенов

Вольт-эквивалент – степень окисления

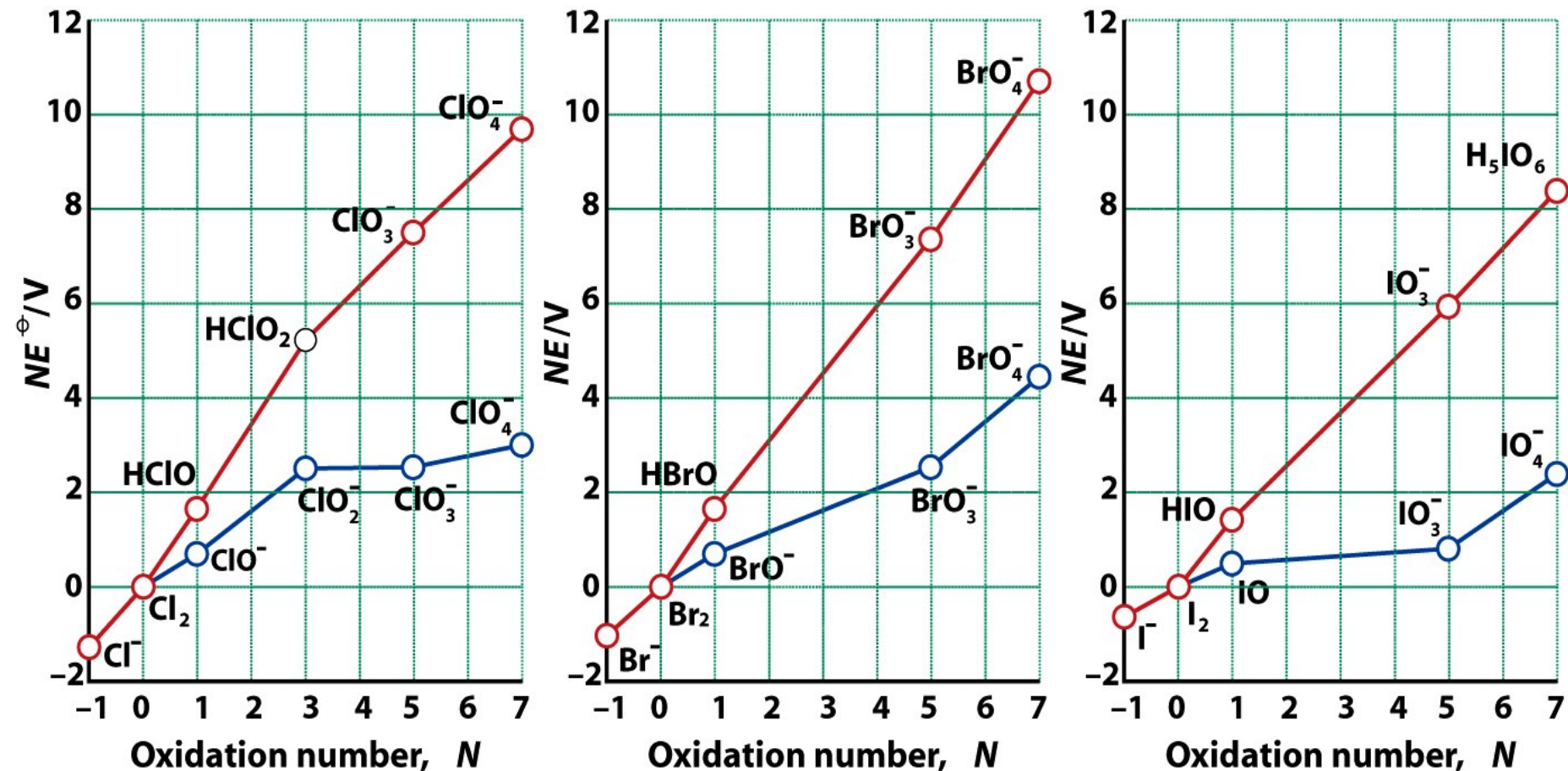
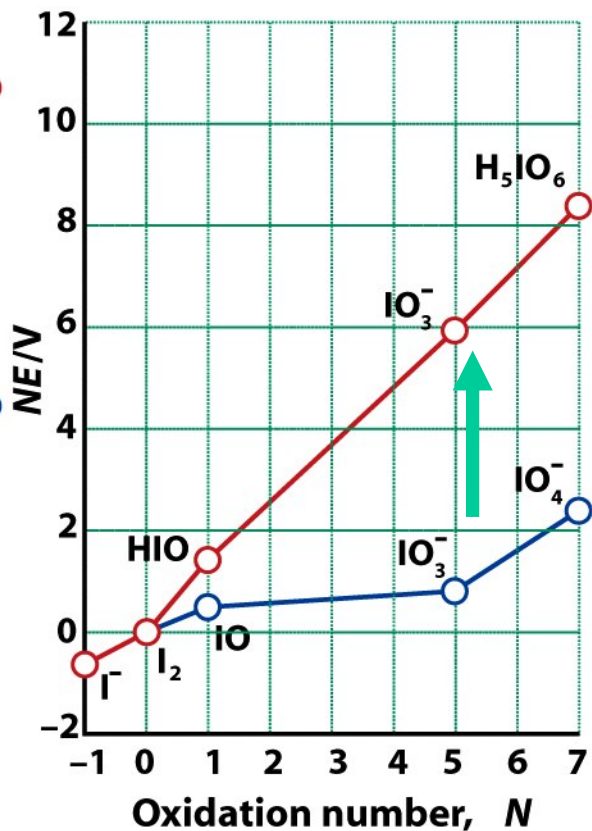
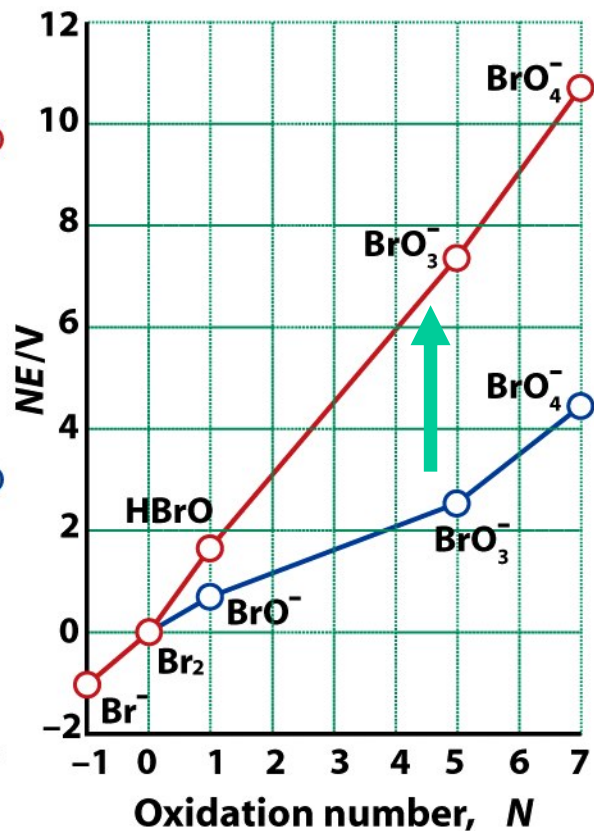
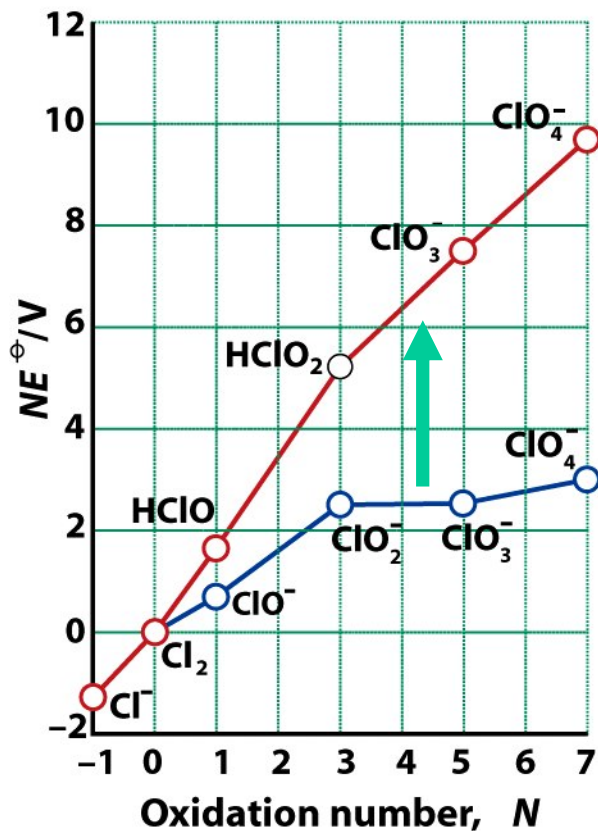


Figure 16-14

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

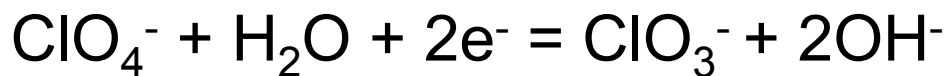
Диаграммы Фроста для галогенов



1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли

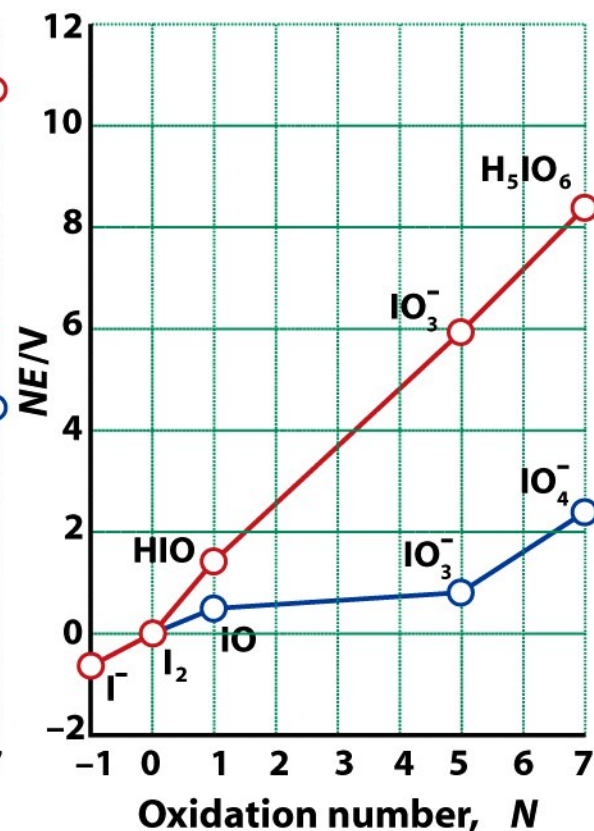
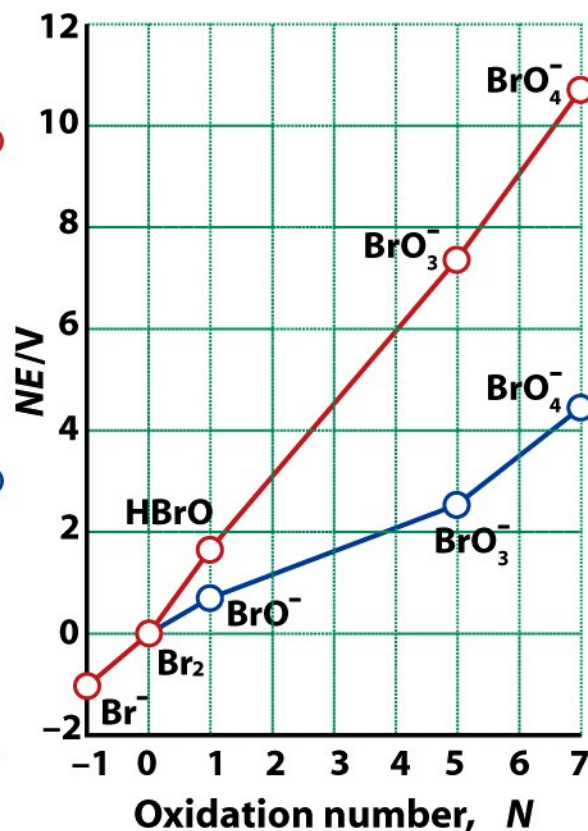
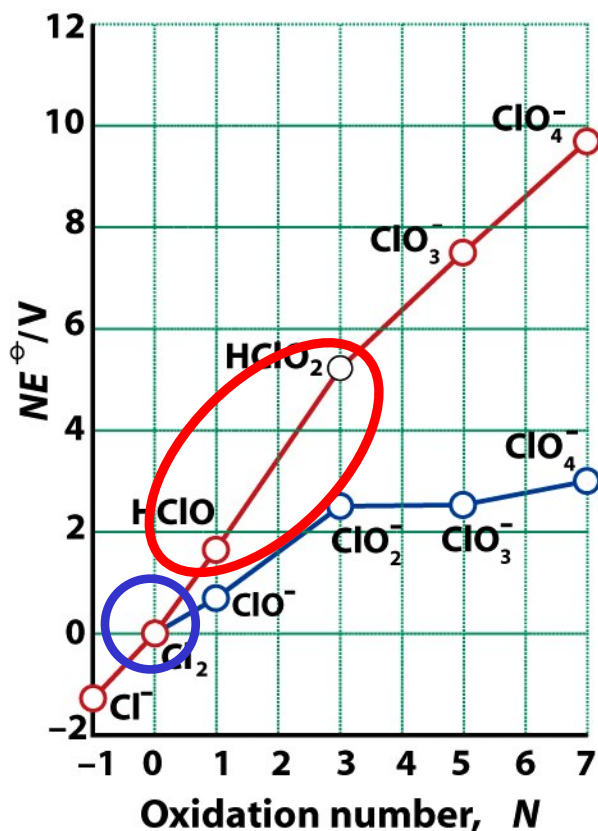


$$\text{pH}=0, E^0 = +1.20 \text{ V}$$



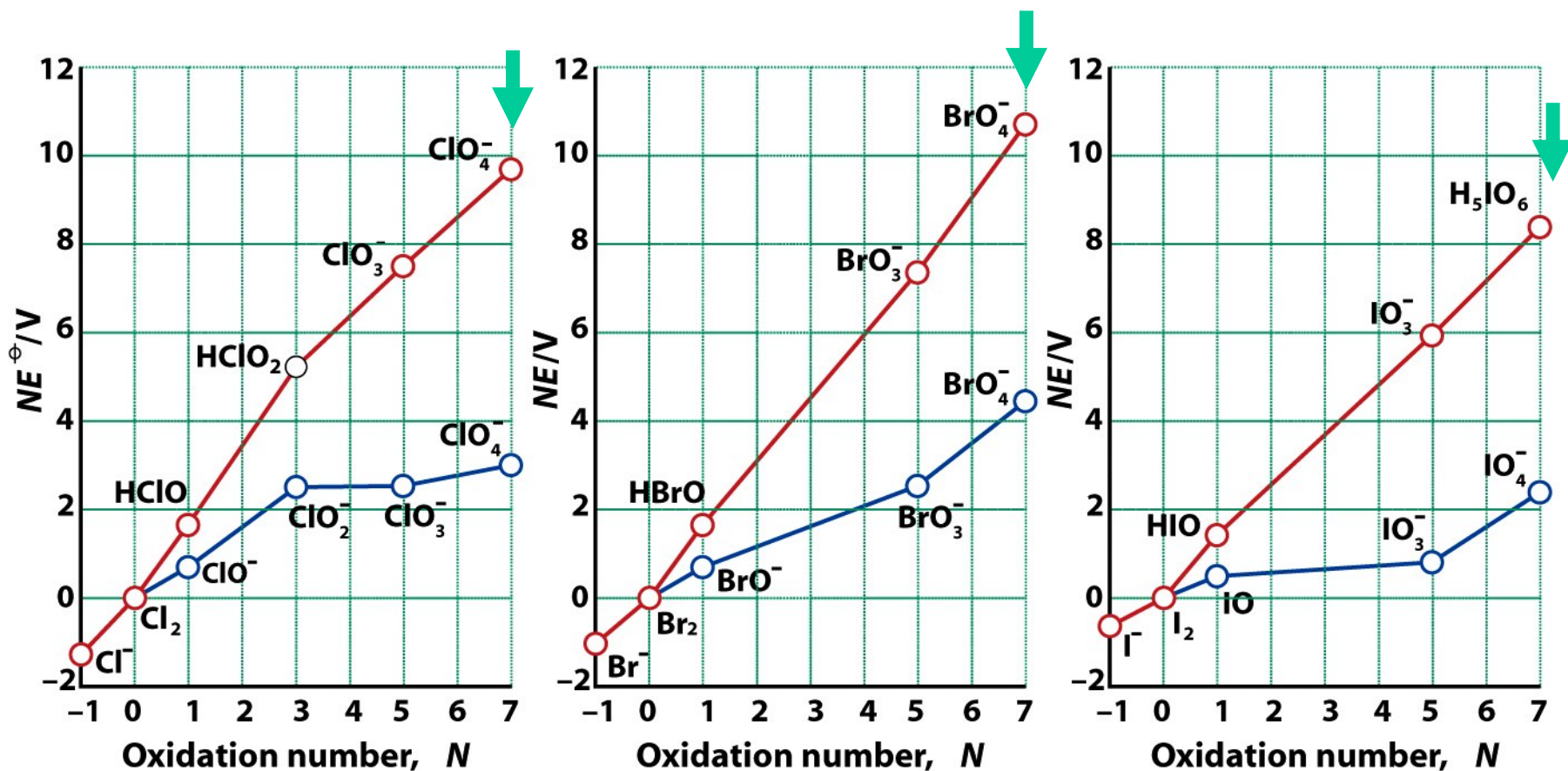
$$\text{pH}=14, E^0 = +0.37 \text{ V}$$

Диаграммы Фроста для галогенов



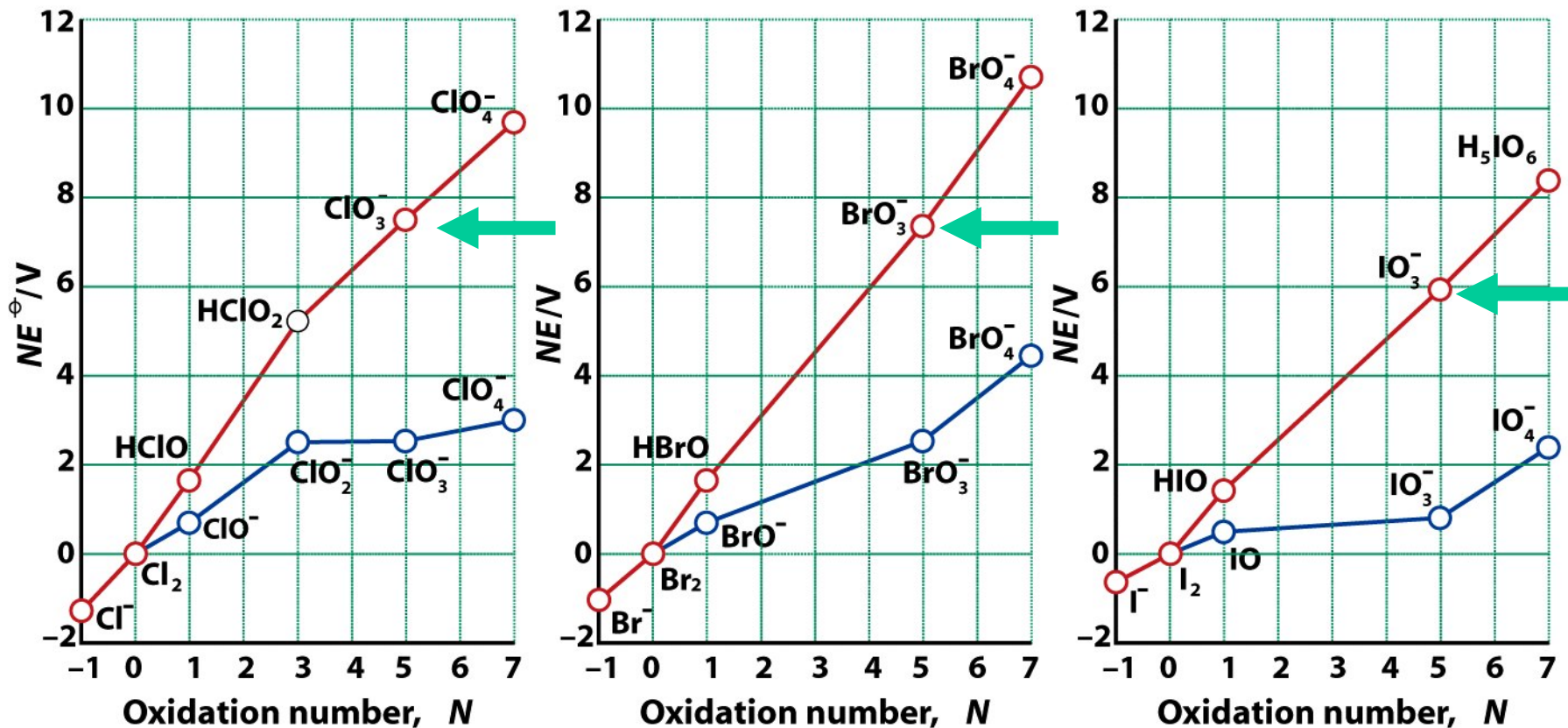
2. При pH=0 X⁺ и Cl³⁺ склонны к диспропорционированию
 при pH=14 диспропорционируют X₂
 самая устойчивая положительная с.о. +5

Диаграммы Фроста для галогенов



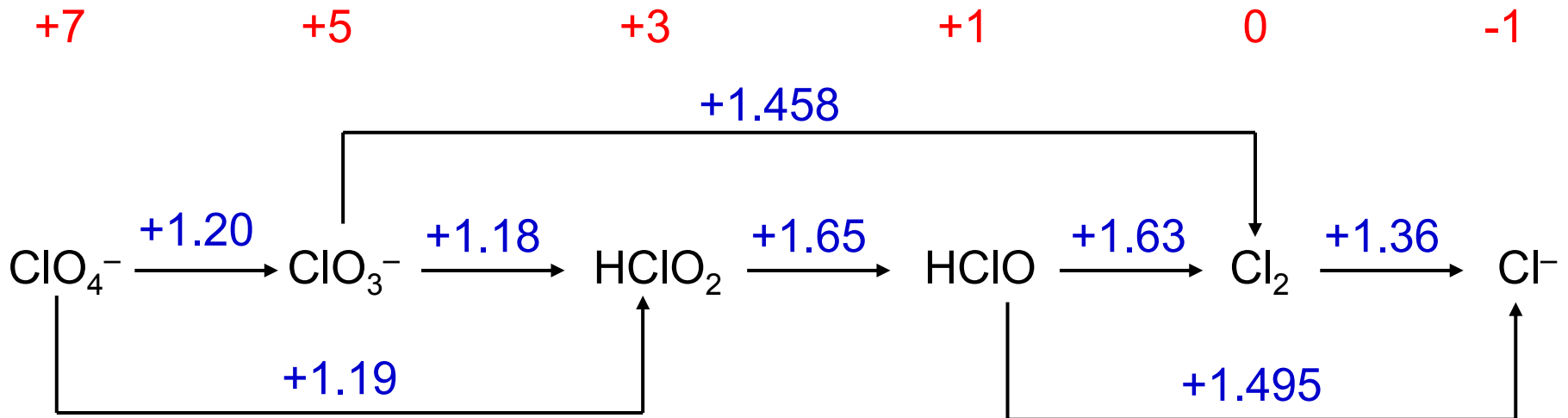
3. В с.о. +7 производные брома самые сильные окислители при $pH=14$

Диаграммы Фроста для галогенов



4. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду
 $Cl \approx Br > I$

Диаграмма Латимера для Cl (pH=0)

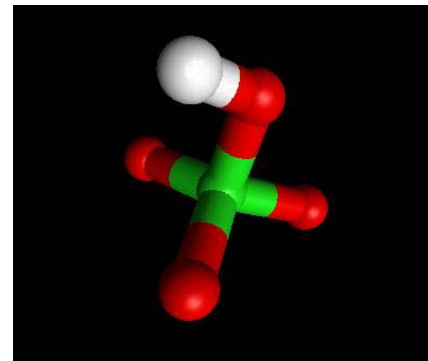
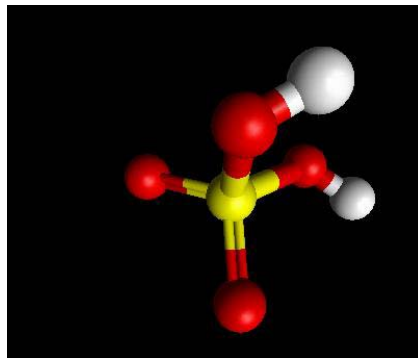
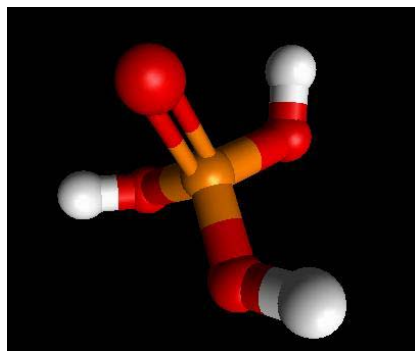


$$E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = [E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]/2 = (1.63+1.36)/2 = 1.495 \text{ V}$$

$$E^0(\text{ClO}_4^-/\text{HClO}_2) = [2E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) + 2E^0(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2)]/4 = 1.19 \text{ V}$$

$$E^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = [2E^0(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) + 2E^0(\text{HClO}_2/\text{HClO}) + E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2)]/5 = \\ = [2 \times (1.18) + 2 \times (1.65) + 1.63]/5 = 1.458 \text{ V}$$

Сравнение кислородных кислот в периоде

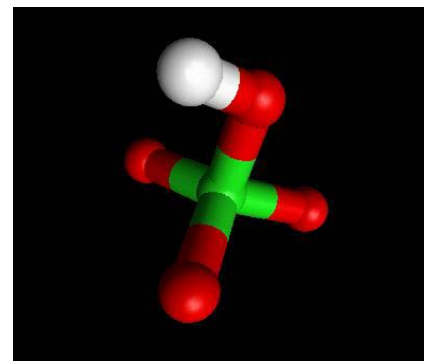
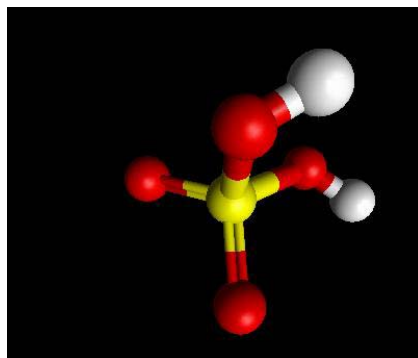
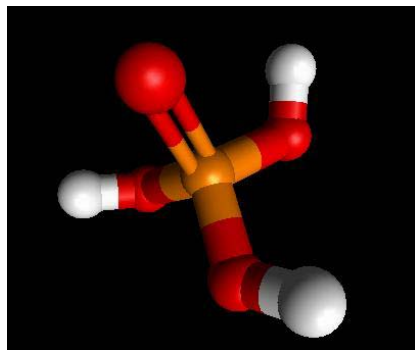


Увеличение числа связей Э=О

Ослабление связи О–Н

Увеличение силы кислот

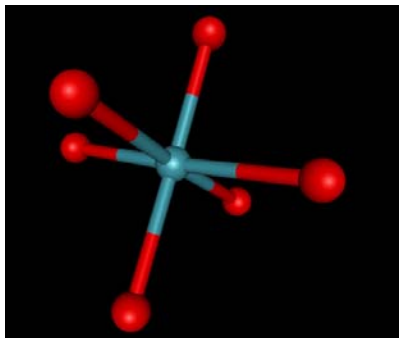
Сравнение кислородных кислот в периоде



Повышение с.о. при одинаковом строении

Усиление окислительной способности

Сравнение кислородных кислот в периоде



Увеличение числа связей Э=О

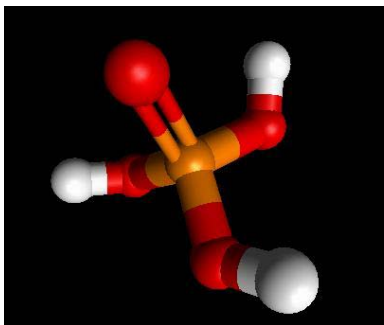
Ослабление связи О–Н

Увеличение силы кислот

Повышение с.о. при одинаковом строении

Усиление окислительной способности

Сравнение кислородных кислот в группе



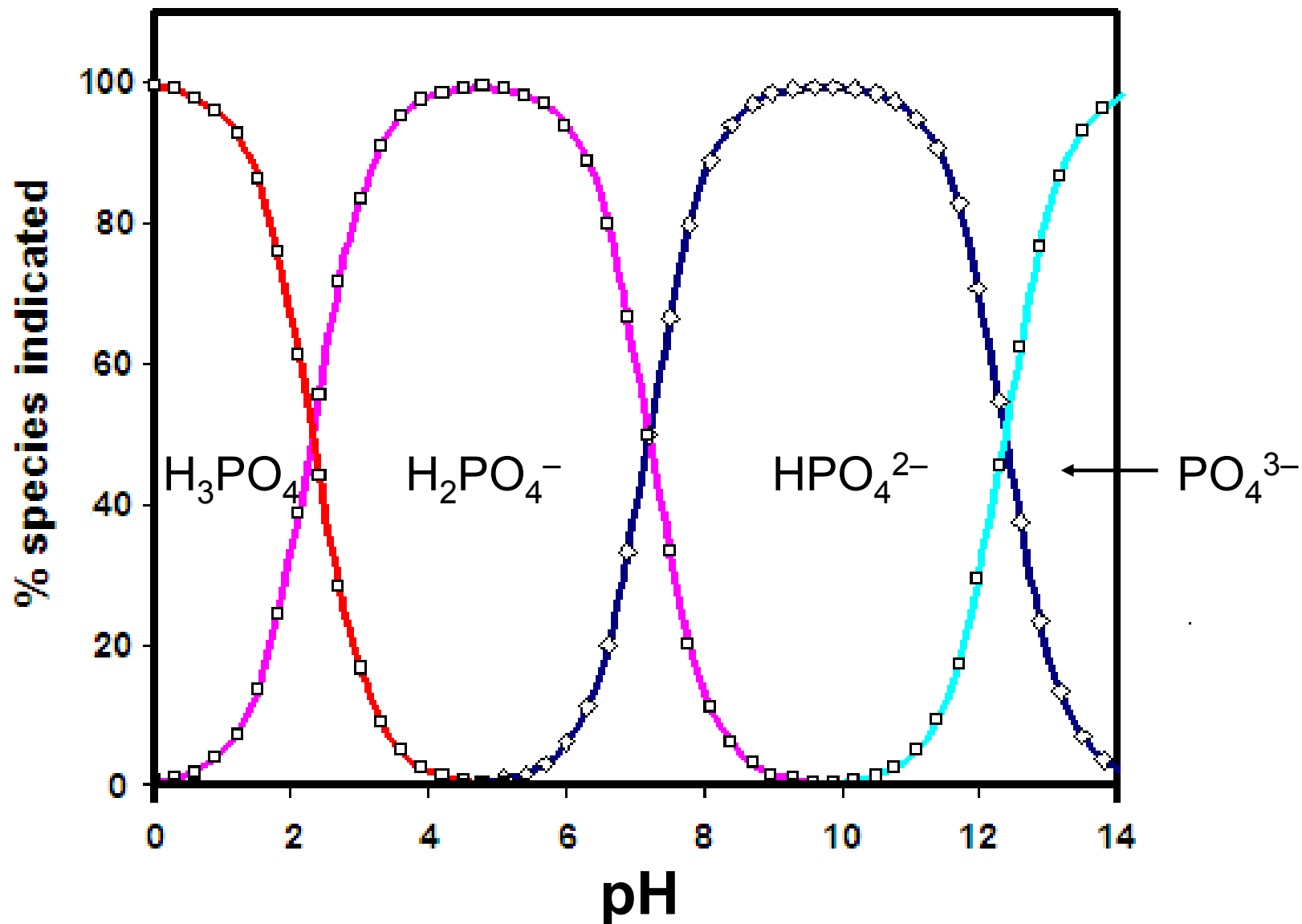
Увеличение радиуса пниктогена

Ослабление π -связи

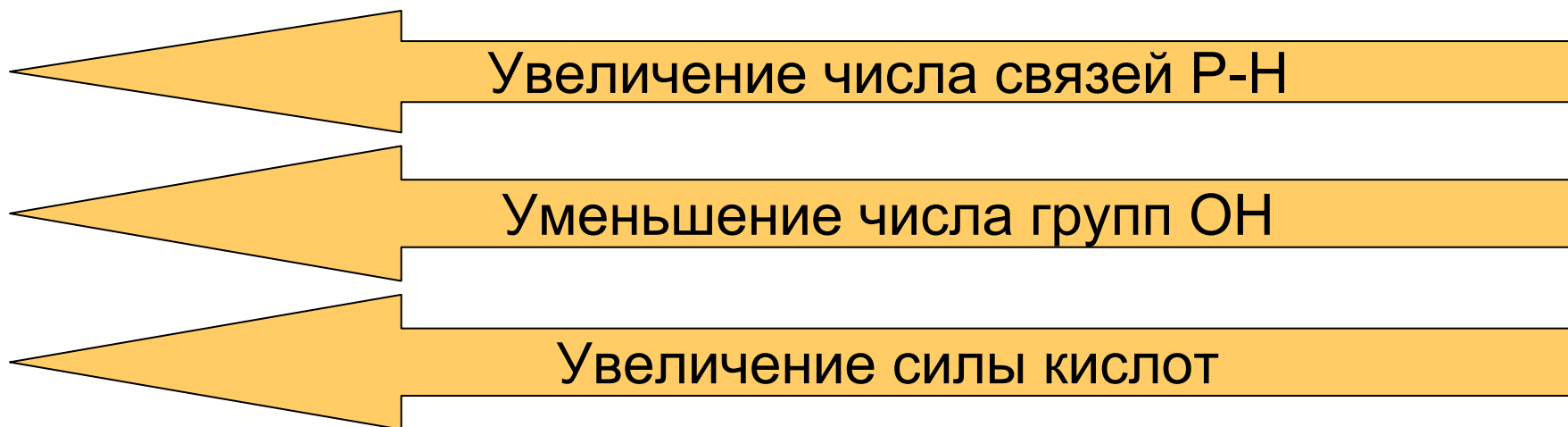
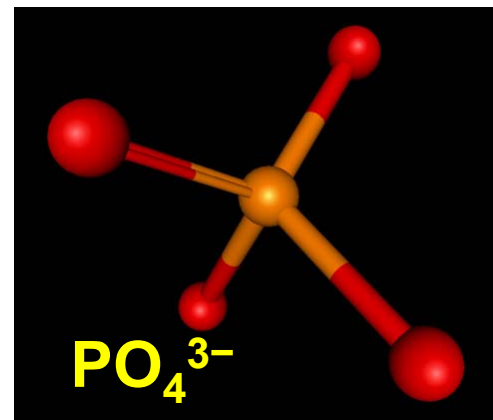
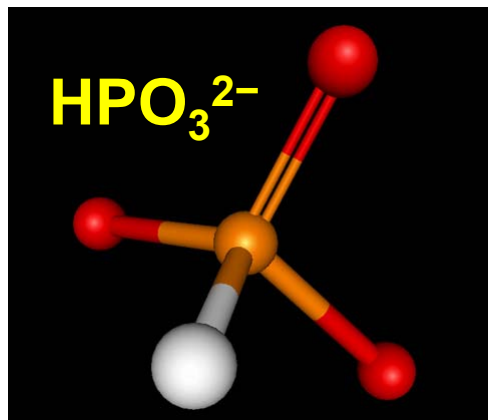
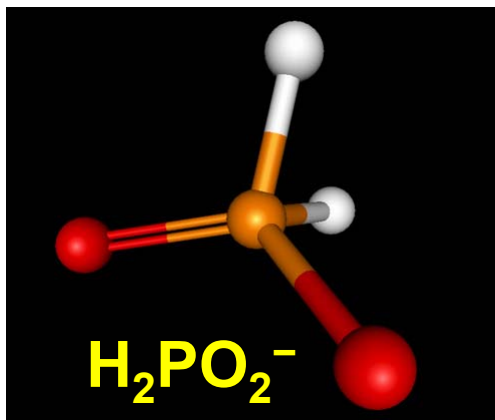
Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

Диссоциация кислот

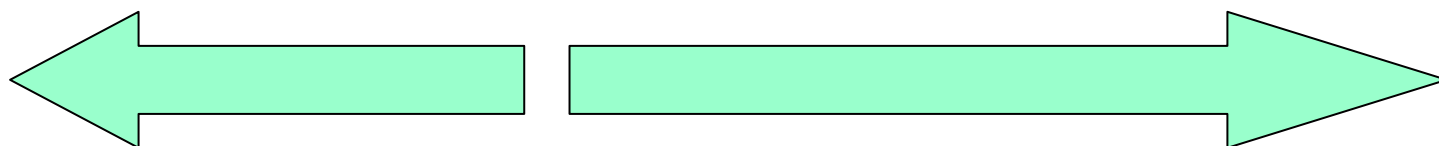


Кислородные кислоты фосфора



Немонотонность свойств

	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
$\lg K_1 (\text{F}^-)$:	6.42	4.47	3.74	2.6
$\lg K_1 (\text{Cl}^-)$:	-1.0	0.01	2.32	6.72



Увеличение силы оснований

Контрольные вопросы (примеры)

1. Как можно объяснить относительно низкую реакционную способность водорода? Составьте уравнения реакций, демонстрирующих окислительную и восстановительную способность водорода.
2. Пользуясь закономерностями Периодической системы, определите наиболее устойчивую положительную степень окисления следующих элементов: P, Ge, Se, I, Bi.
3. Составьте уравнения реакций взаимодействия бора и кремния с кислородом и фтором. Обсудите взаимодействия продуктов реакций с водой, оцените относительную силу полученных кислот или оснований
4. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим цепочкам превращений:
 - а) $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 - б) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$