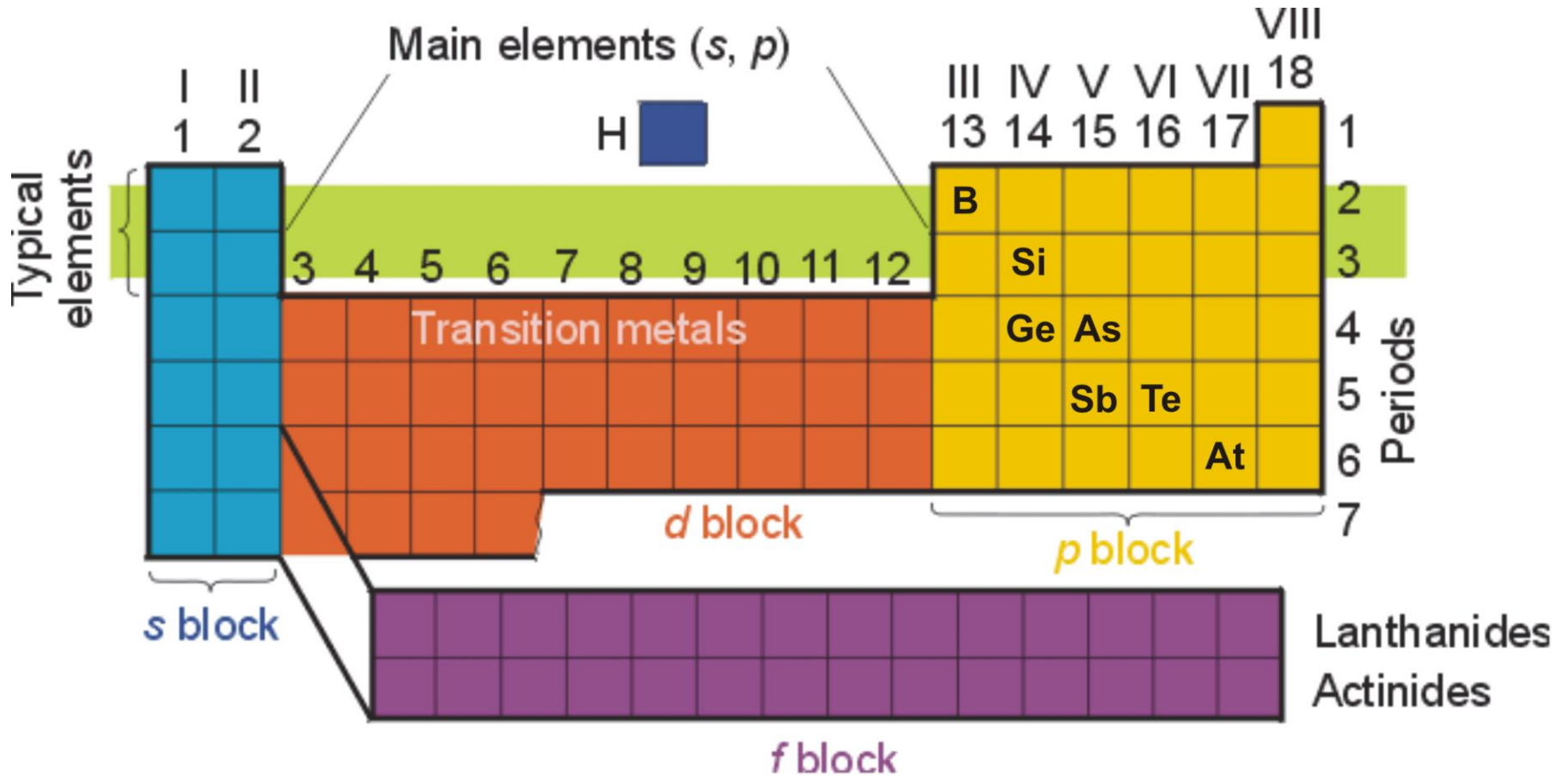


# Обзор непереходных элементов. Неметаллы

Лекция 28

# Структура Периодической системы





# 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

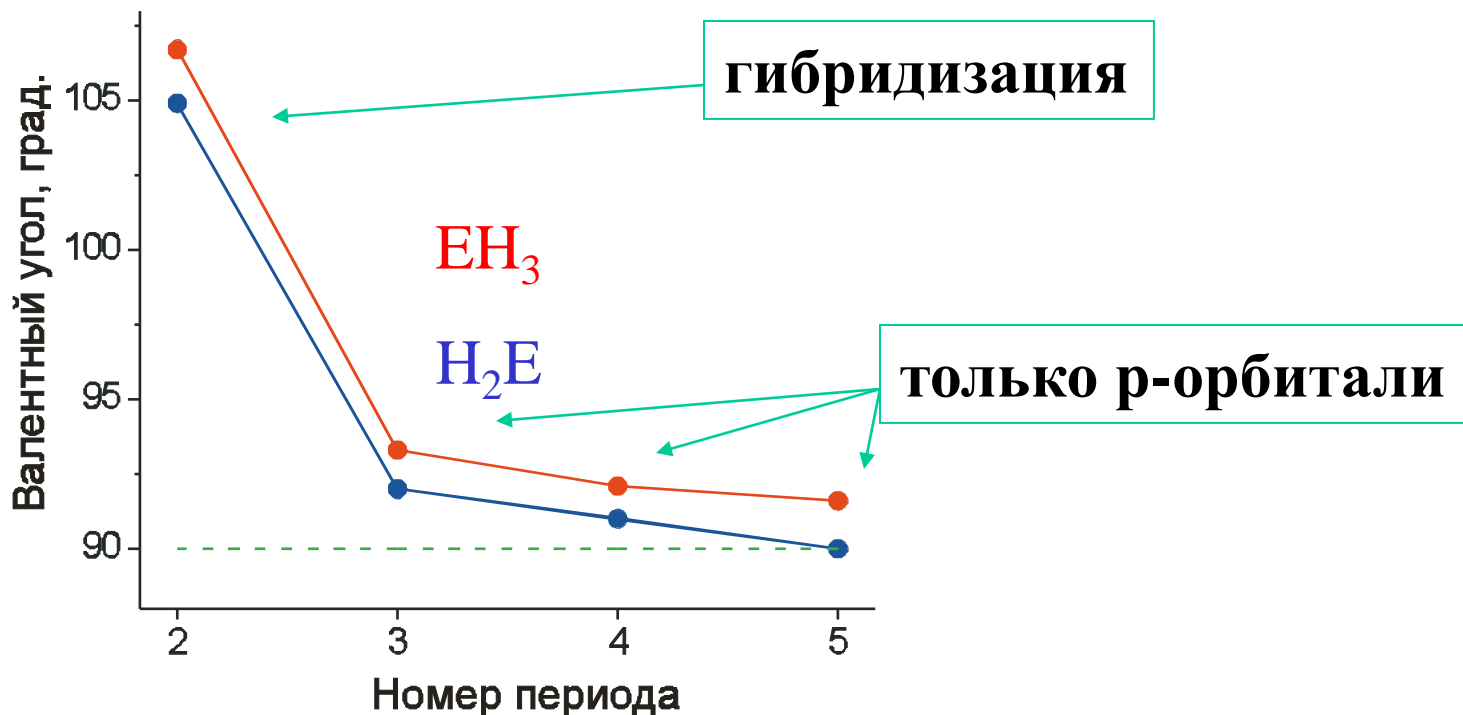
1. Графит – двумерный проводник металлического типа
2. Кремний и германий имеют низкую для неметалла электроотрицательность,  $\chi^{A-R} \approx 1.8$
3. Бор демонстрирует высокие координационные числа (5, 6)
4. Полоний – вырожденный полупроводник

	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		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								

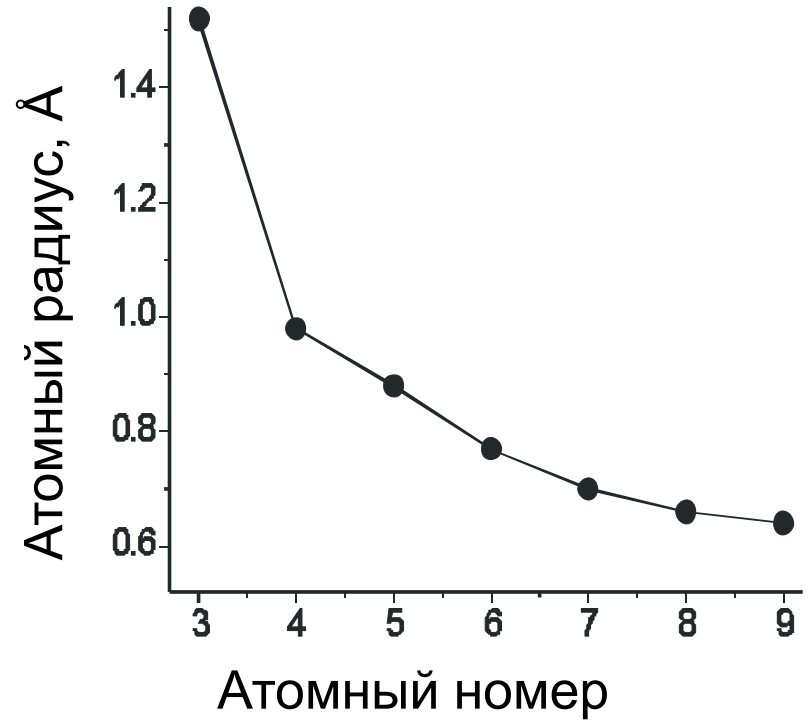
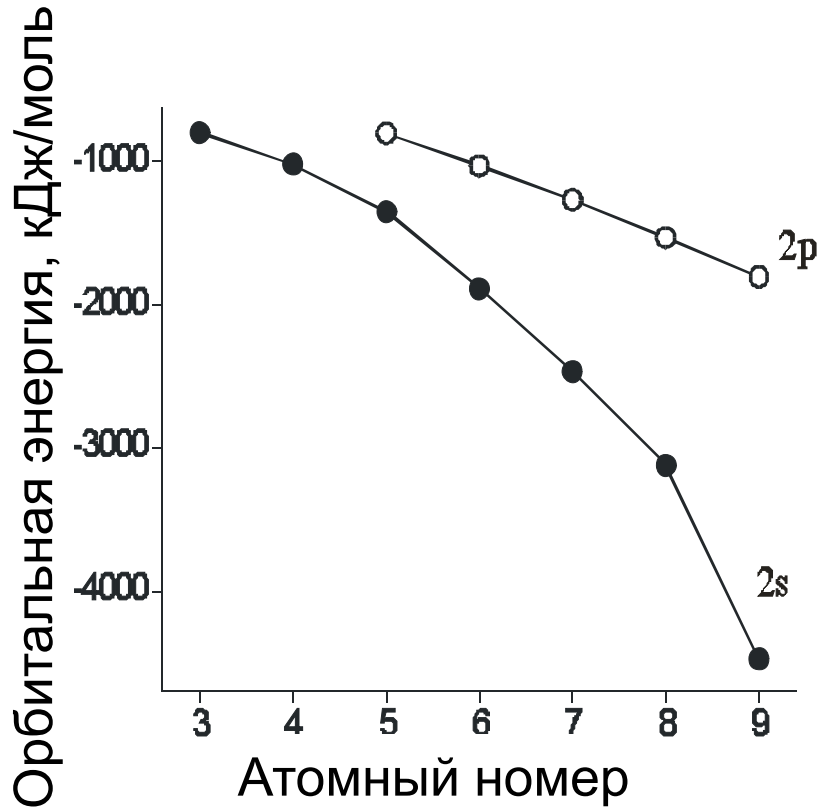
# Особенности 2го периода

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

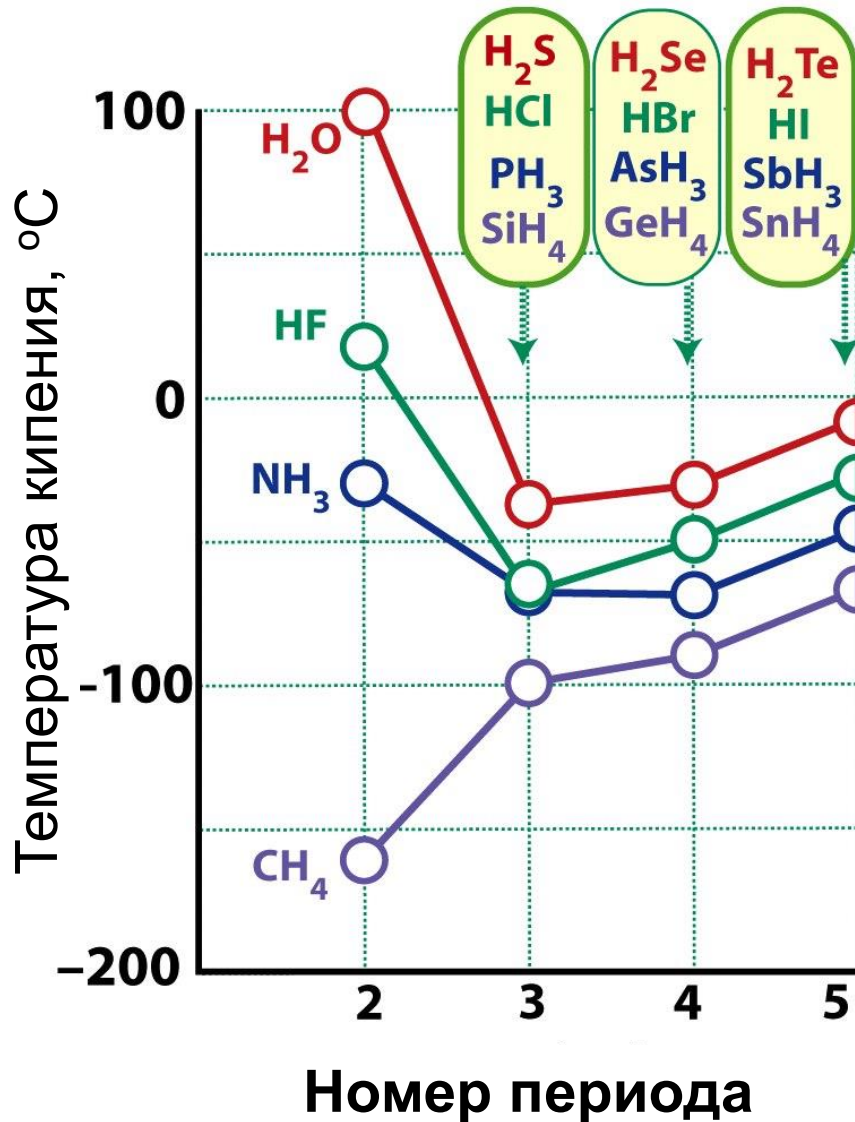
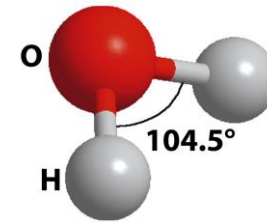
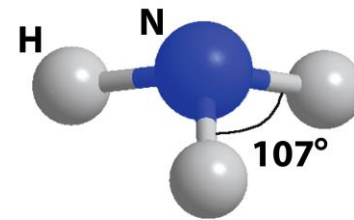


Figure 9-4  
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



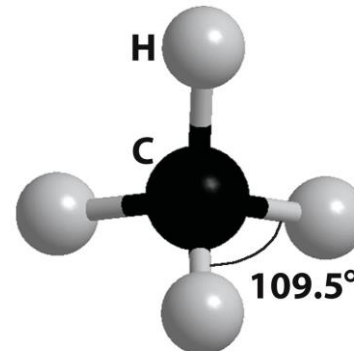
вода H<sub>2</sub>O

Structure 9-1  
 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



аммиак NH<sub>3</sub>

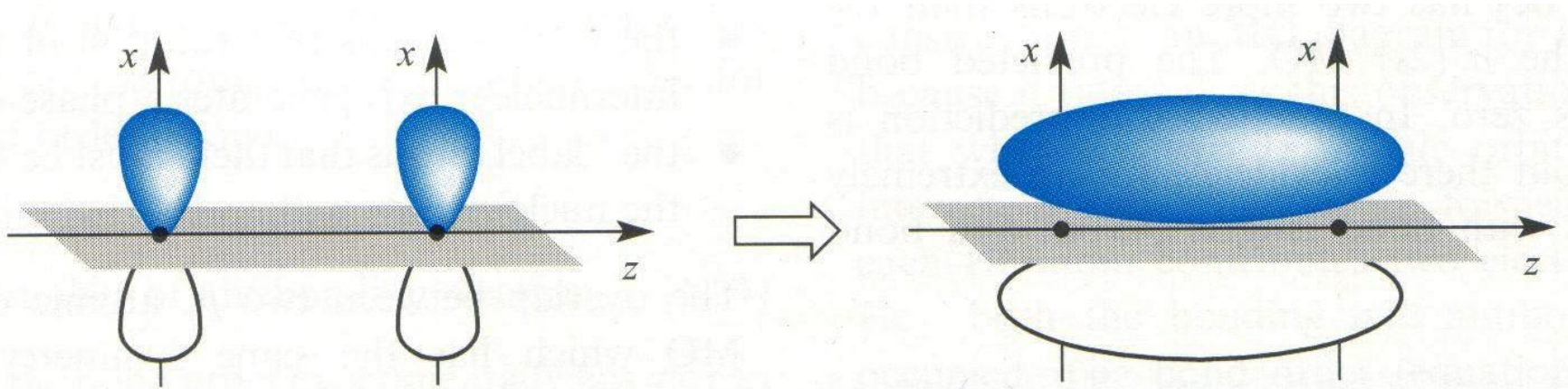
Structure 9-4  
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



метан CH<sub>4</sub>

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 $\pi$ -взаимодействия



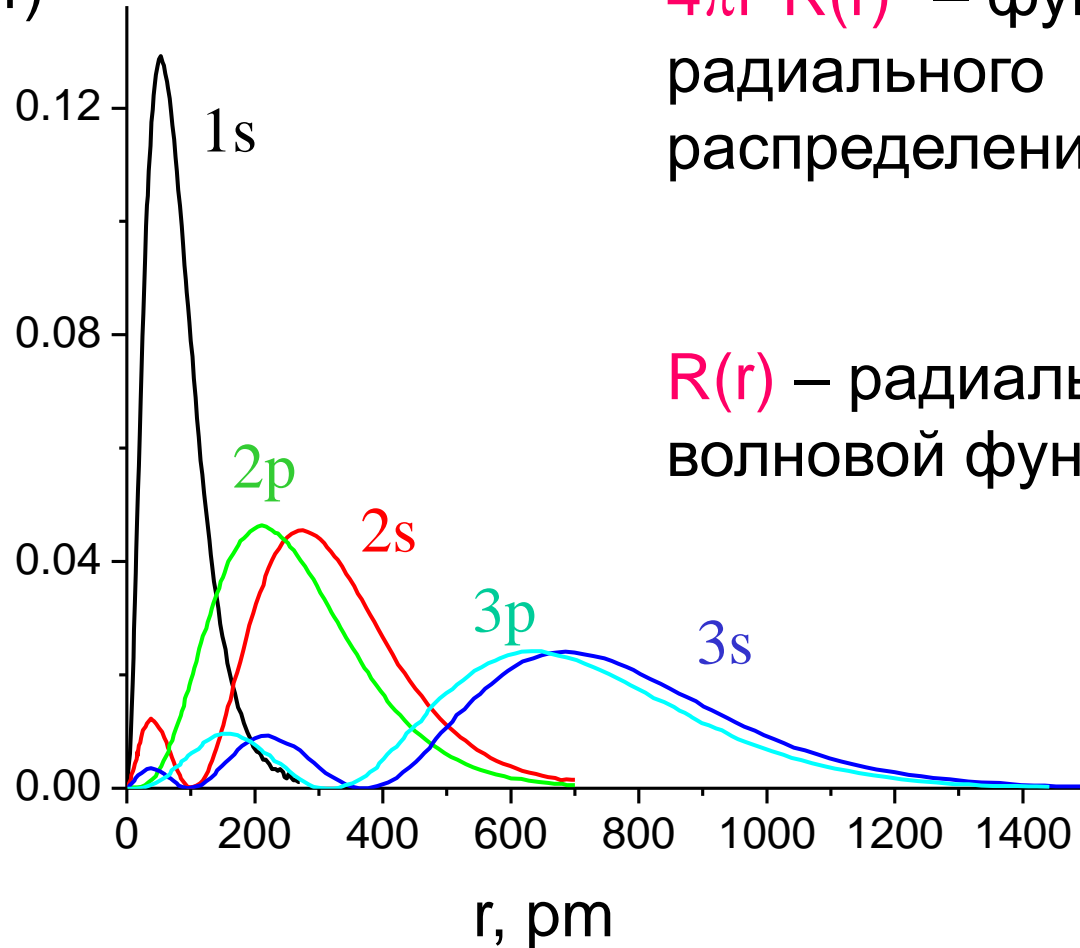
Для образования прочной  $\pi$ -связи необходимы: сильное сближение атомов и большая электроотрицательность атомов

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

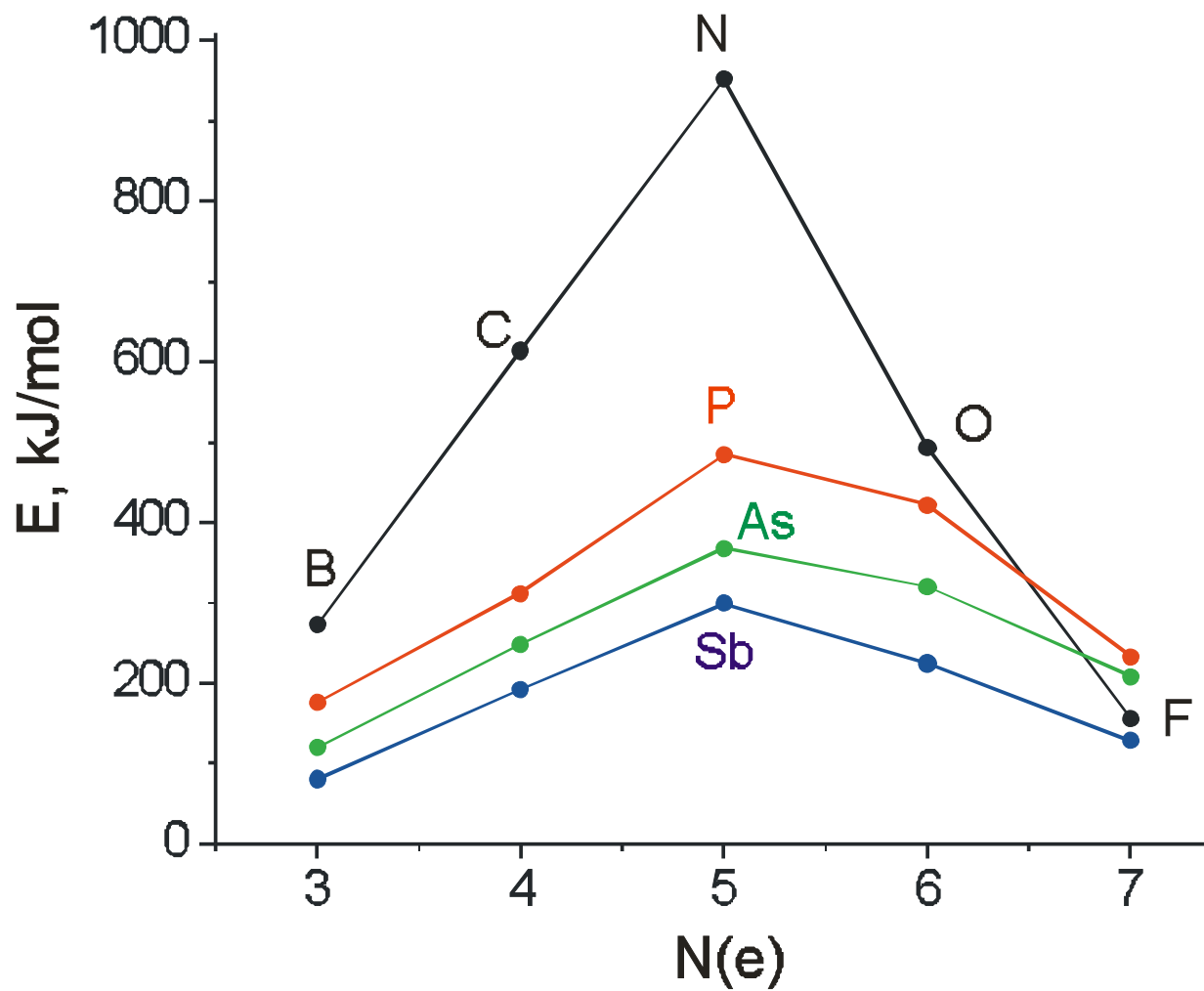
$$4\pi r^2 R(r)^2$$



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

$R(r)$  – радиальная часть волновой функции

# Энергия связи $X_2$



# Относительная прочность $\pi$ -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  
 $S_8$



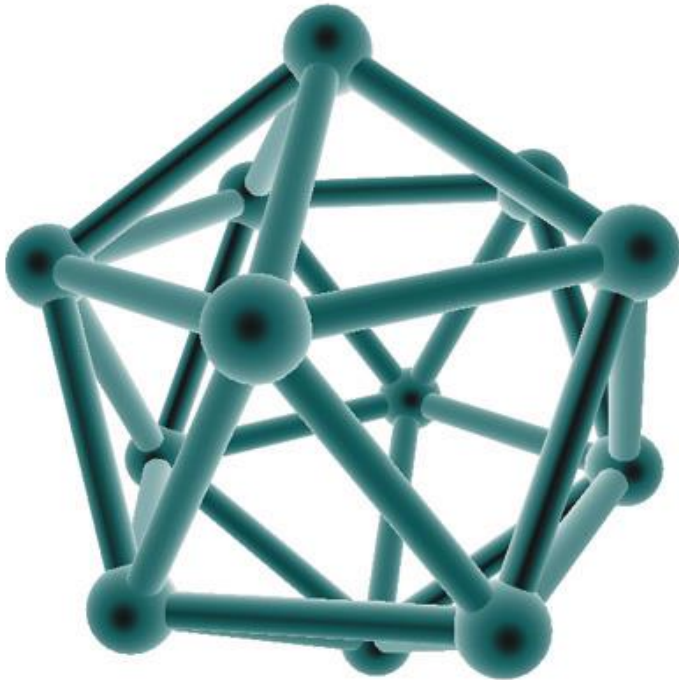
$$2E(P_2) - E(P_4) = -259 \text{ кДж}$$

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



Предпочтение  
катенации

# Особенности бора



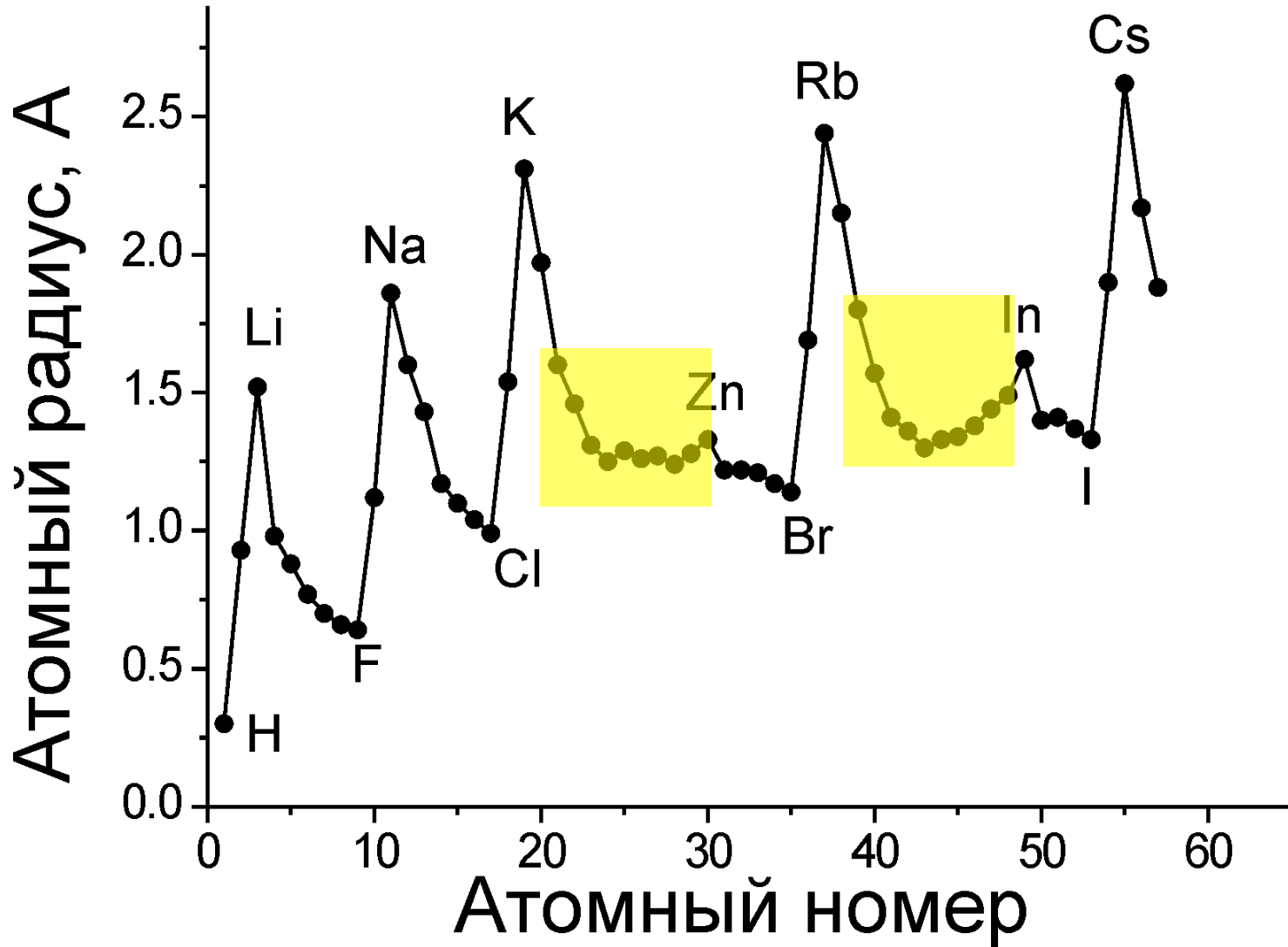
$d(\text{B}-\text{B}) = 147 \text{ pm}$   
к.ч. = 5 + ...

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

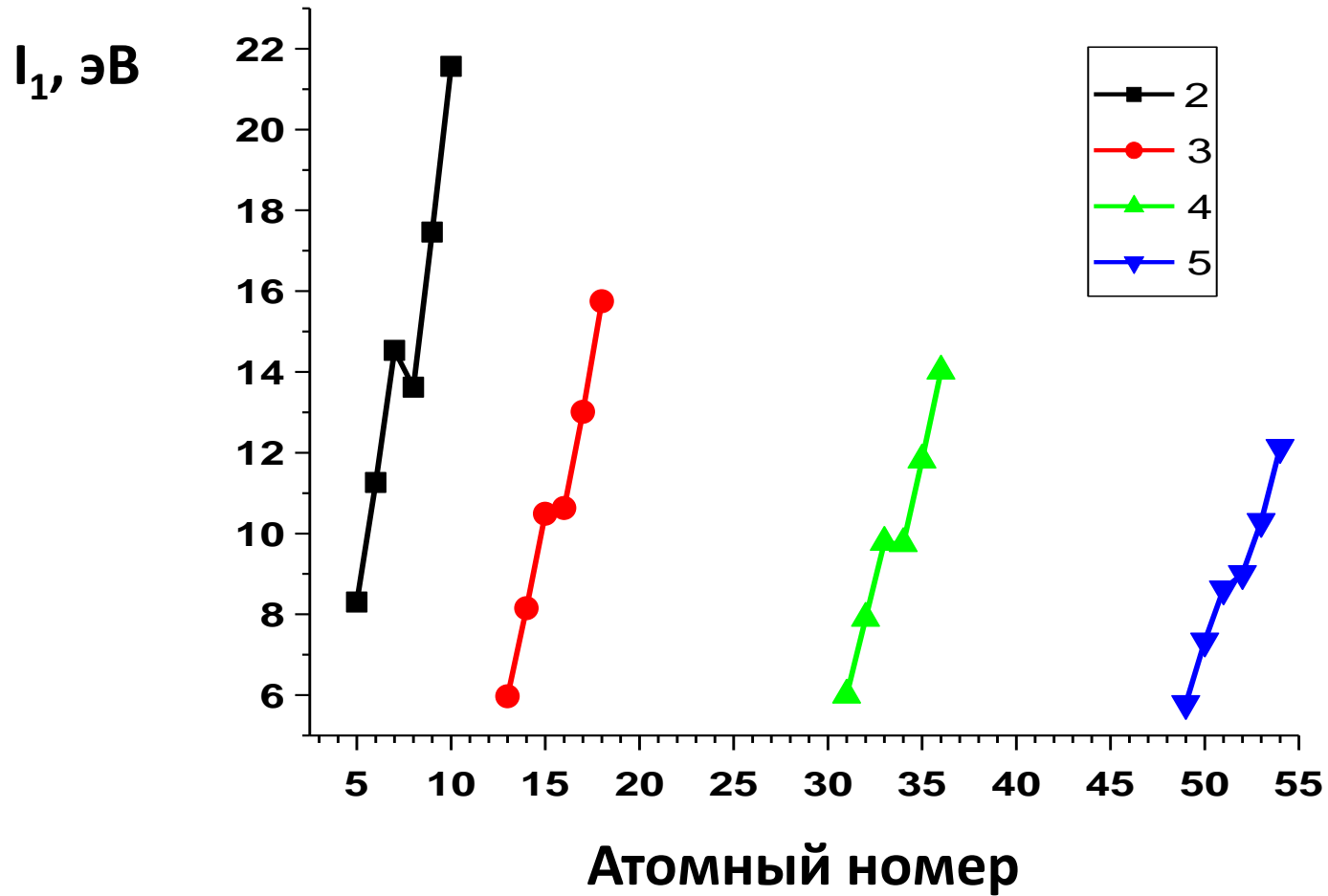


**Образование  
электрондефицитных  
молекул**

# Атомные радиусы



# 1й потенциал ионизации

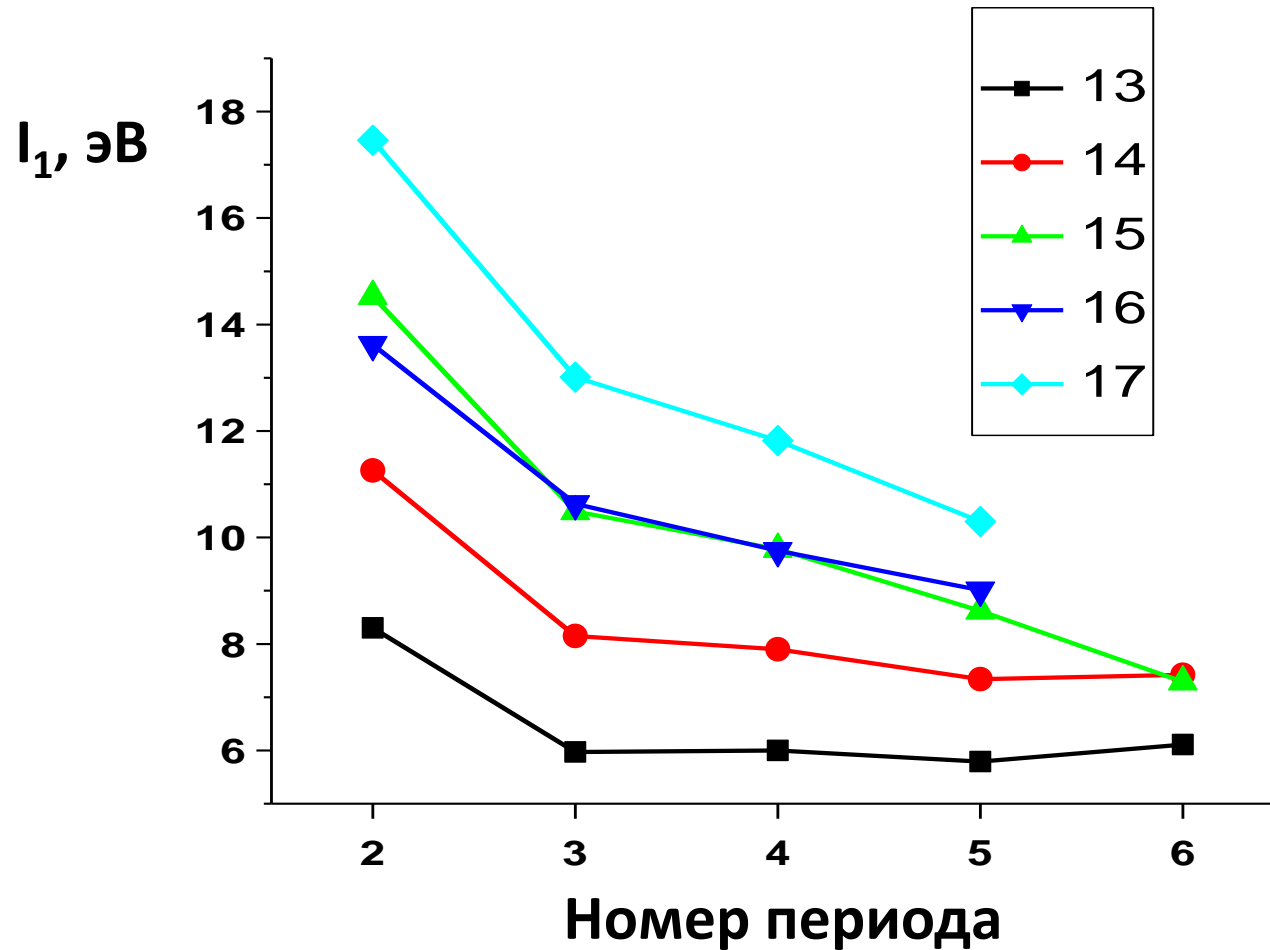


N:  $[\text{He}]2s^22p^3$

O:  $[\text{He}]2s^22p^4$

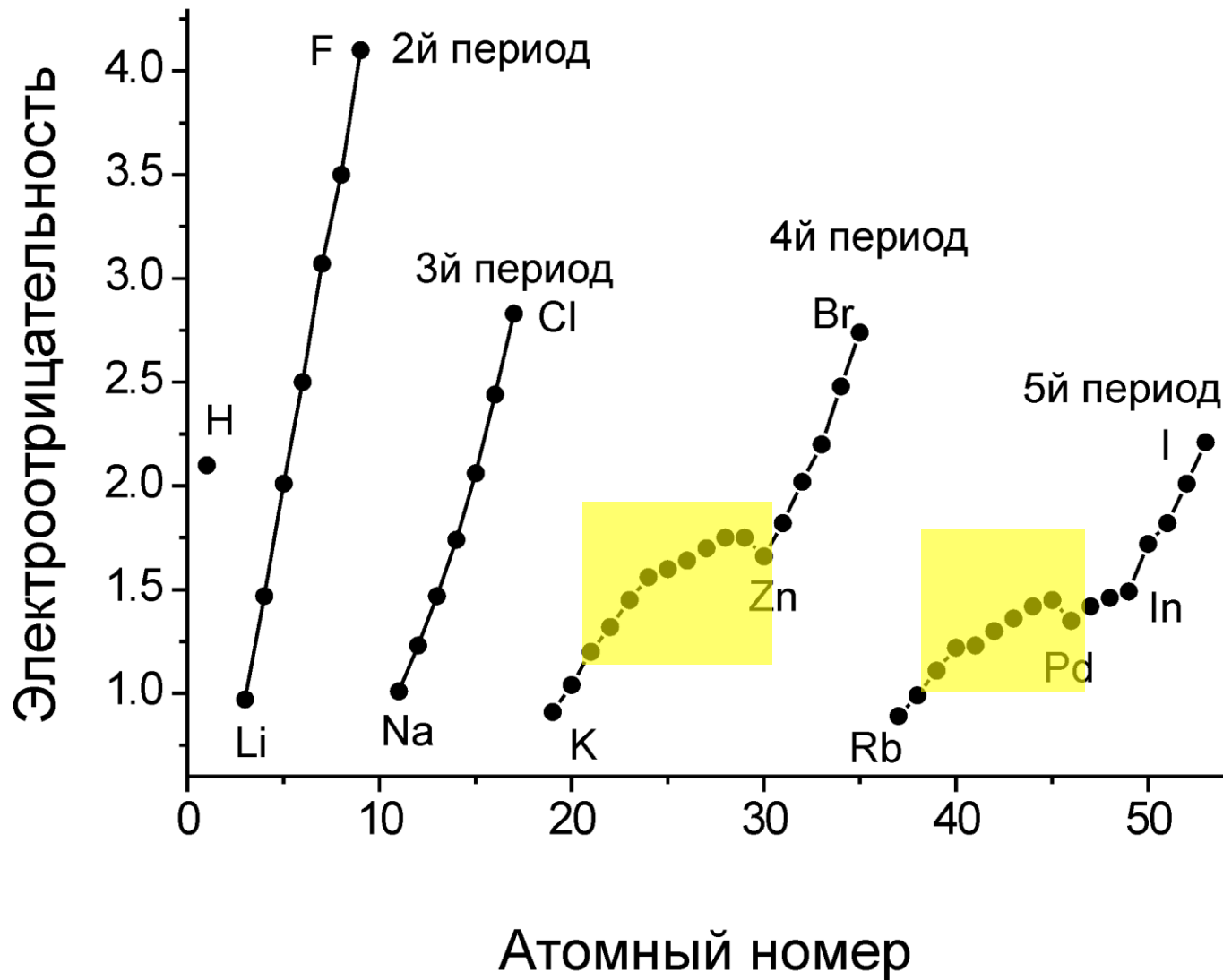


# 1й потенциал ионизации

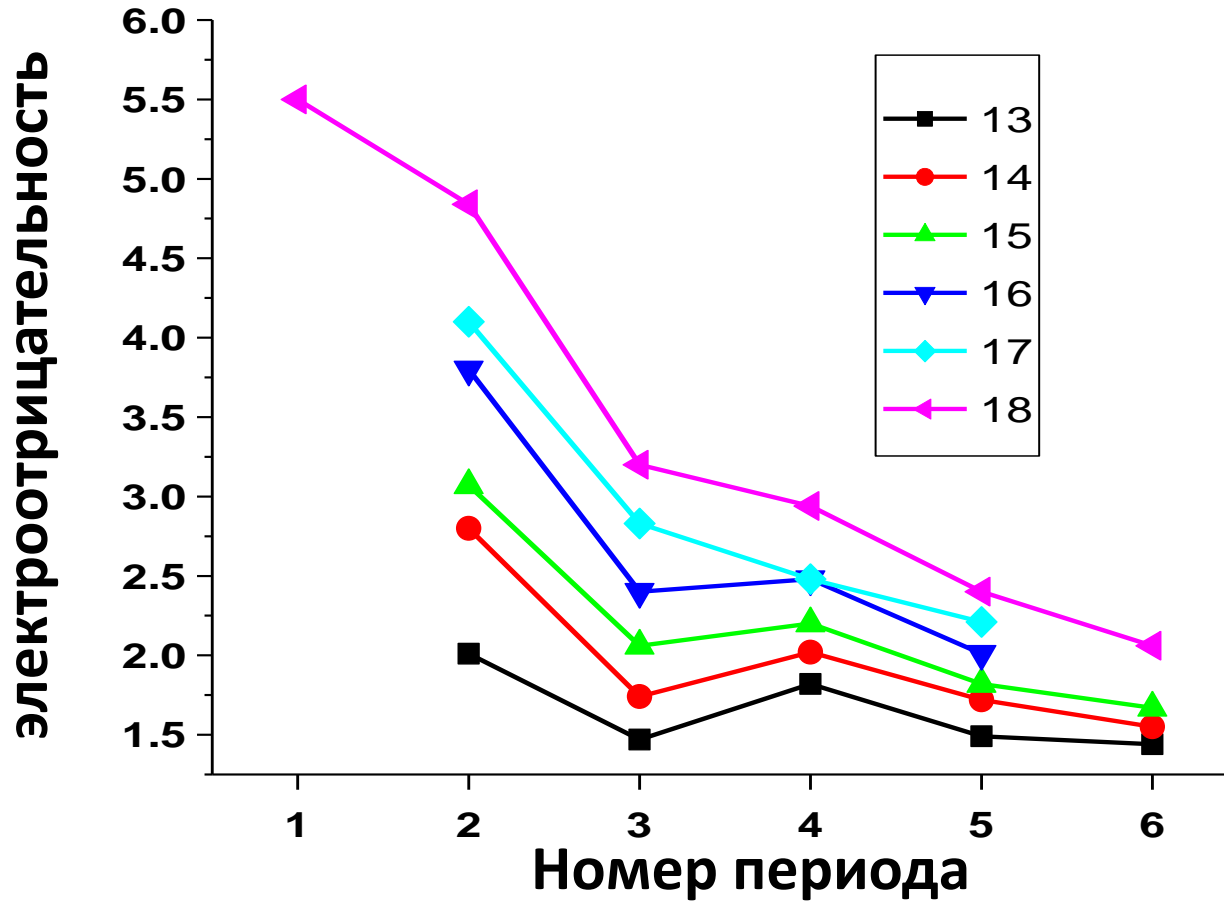


Учет электронной конфигурации ( $3d^{10}, 4f^{14}$ )

# Электроотрицательность

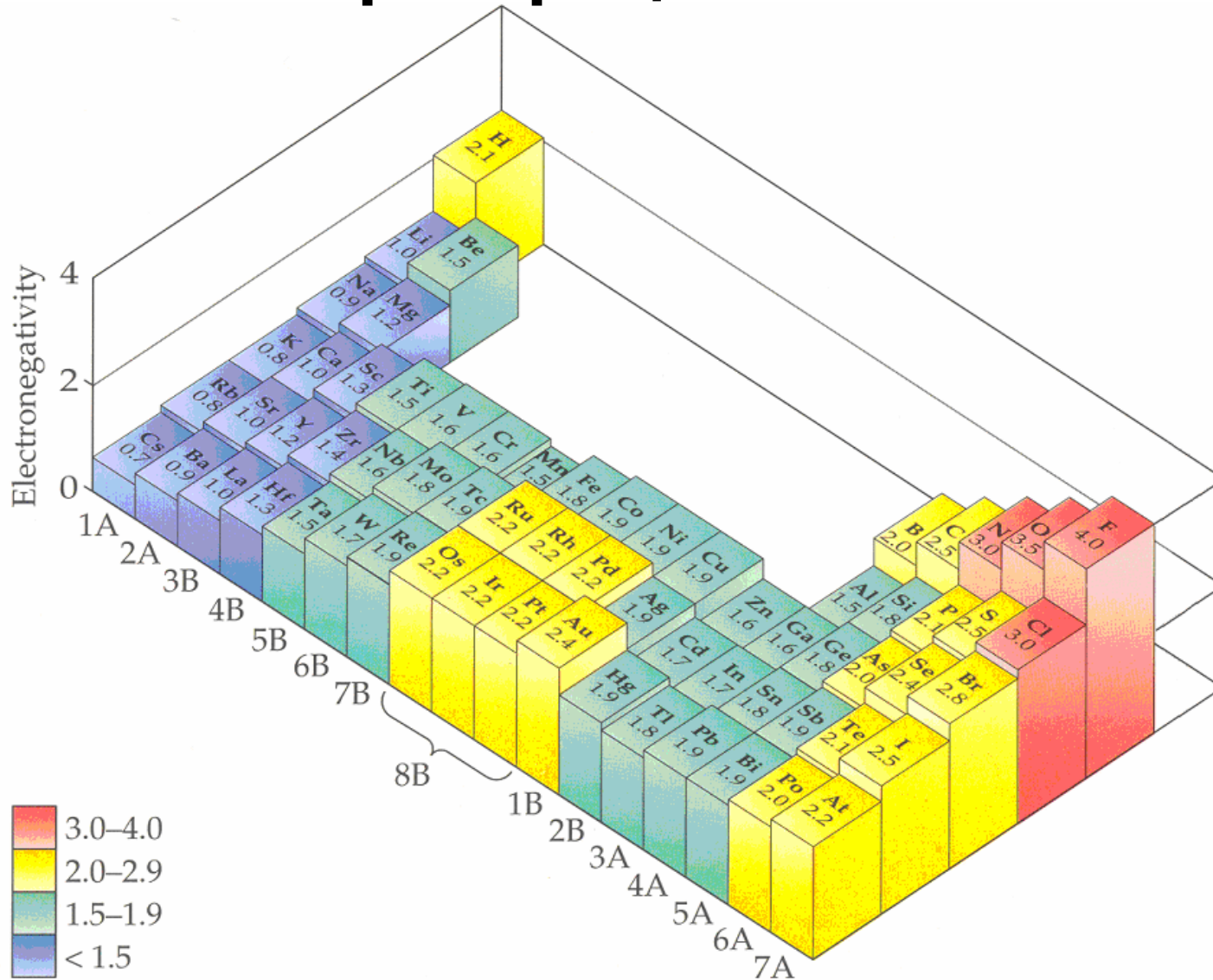


# Электроотрицательность

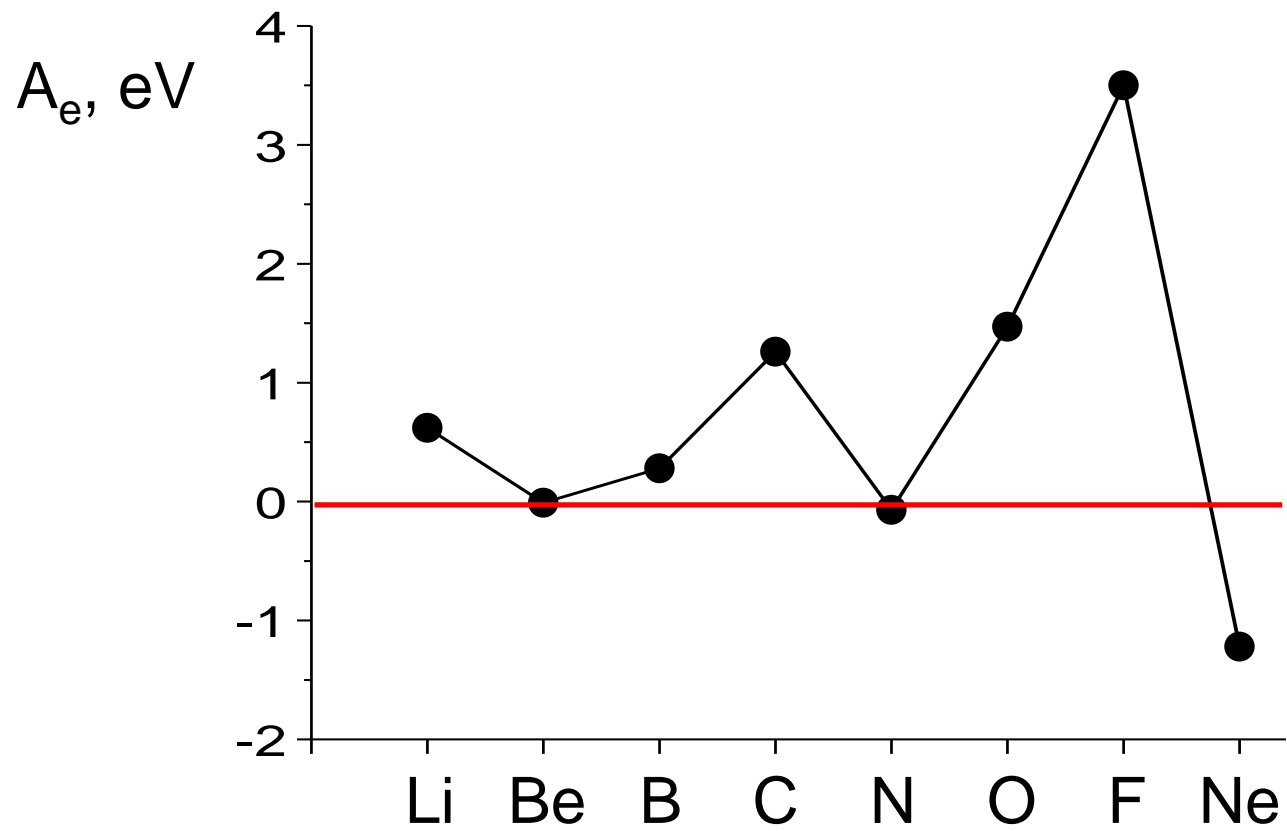


Учет электронной конфигурации ( $3d^{10}, 4f^{14}$ )

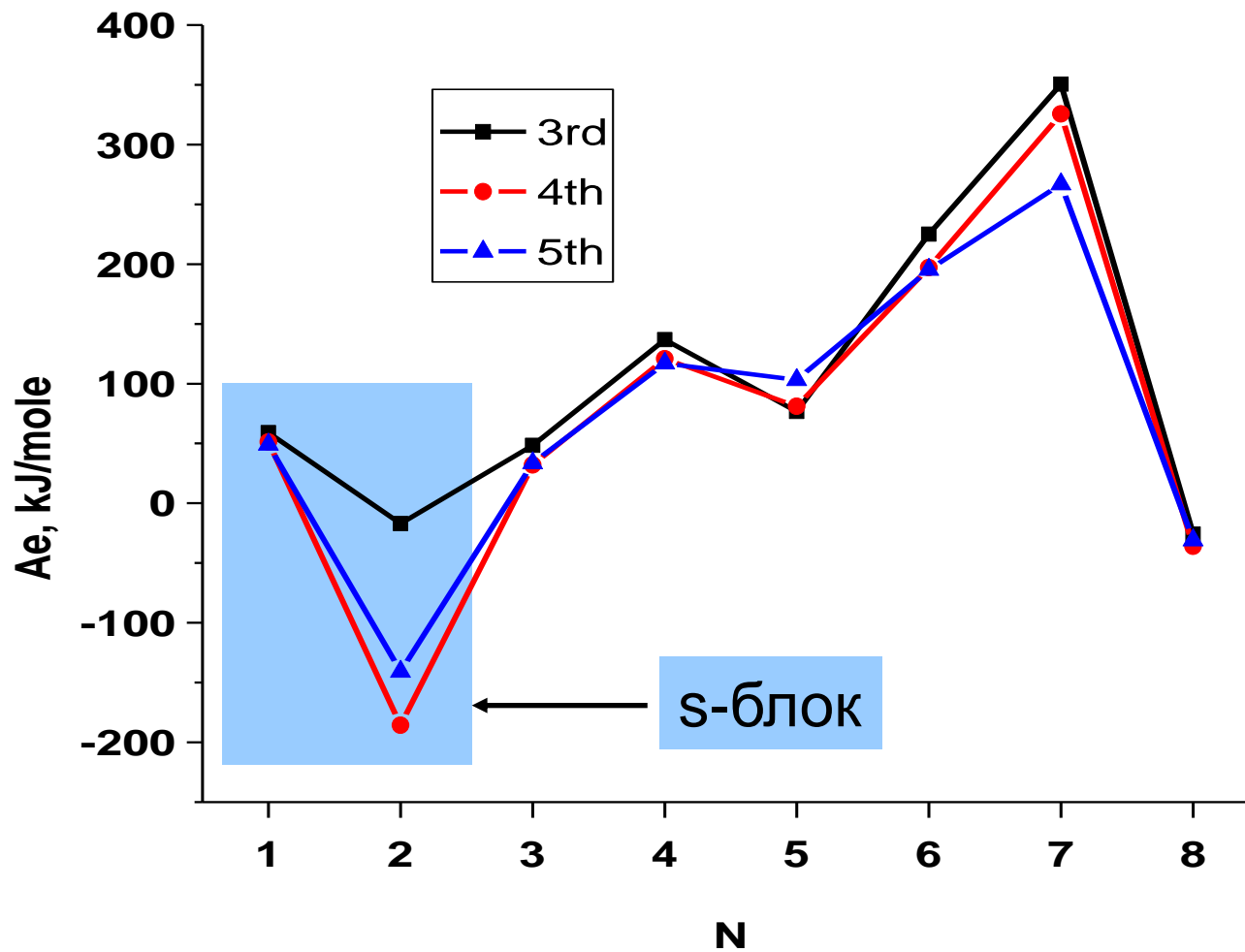
# Электроотрицательность



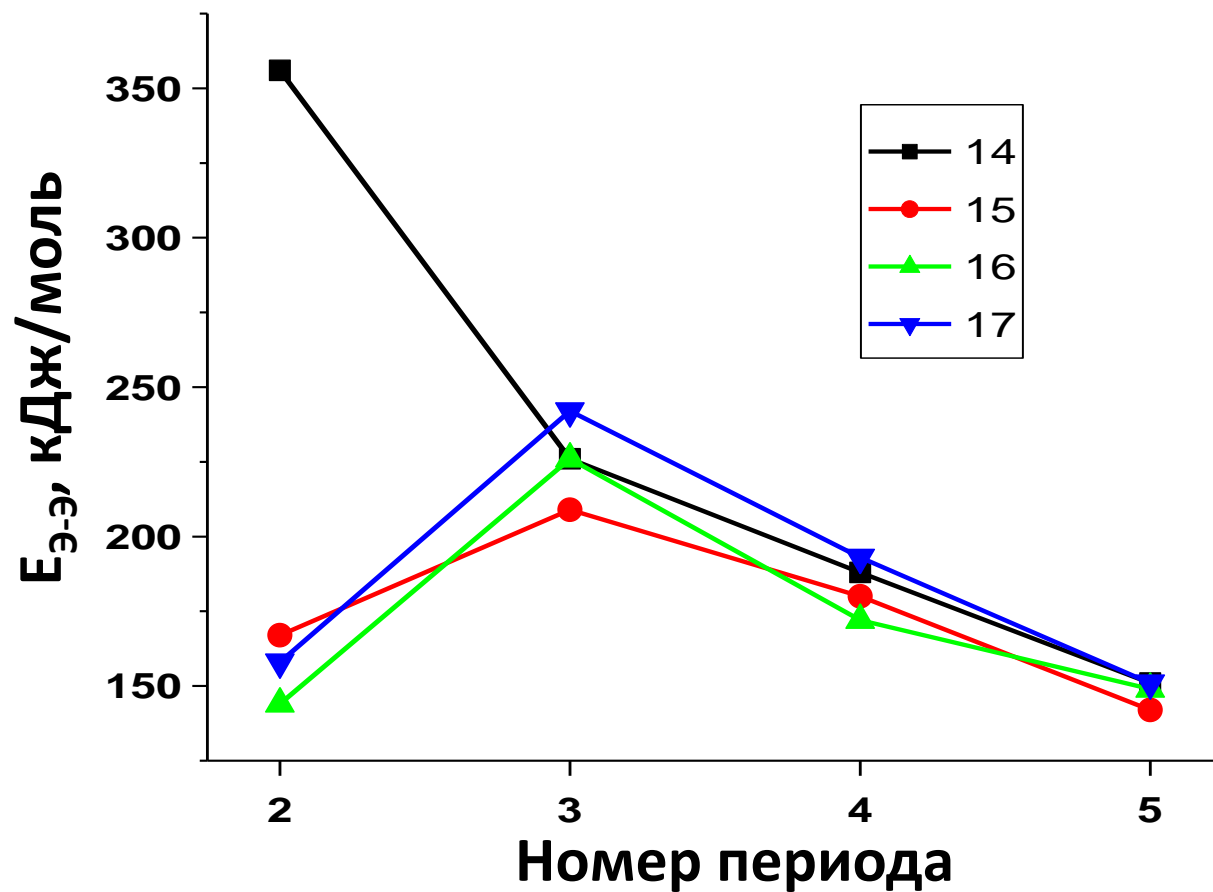
# Сродство к электрону



# Сродство к электрону

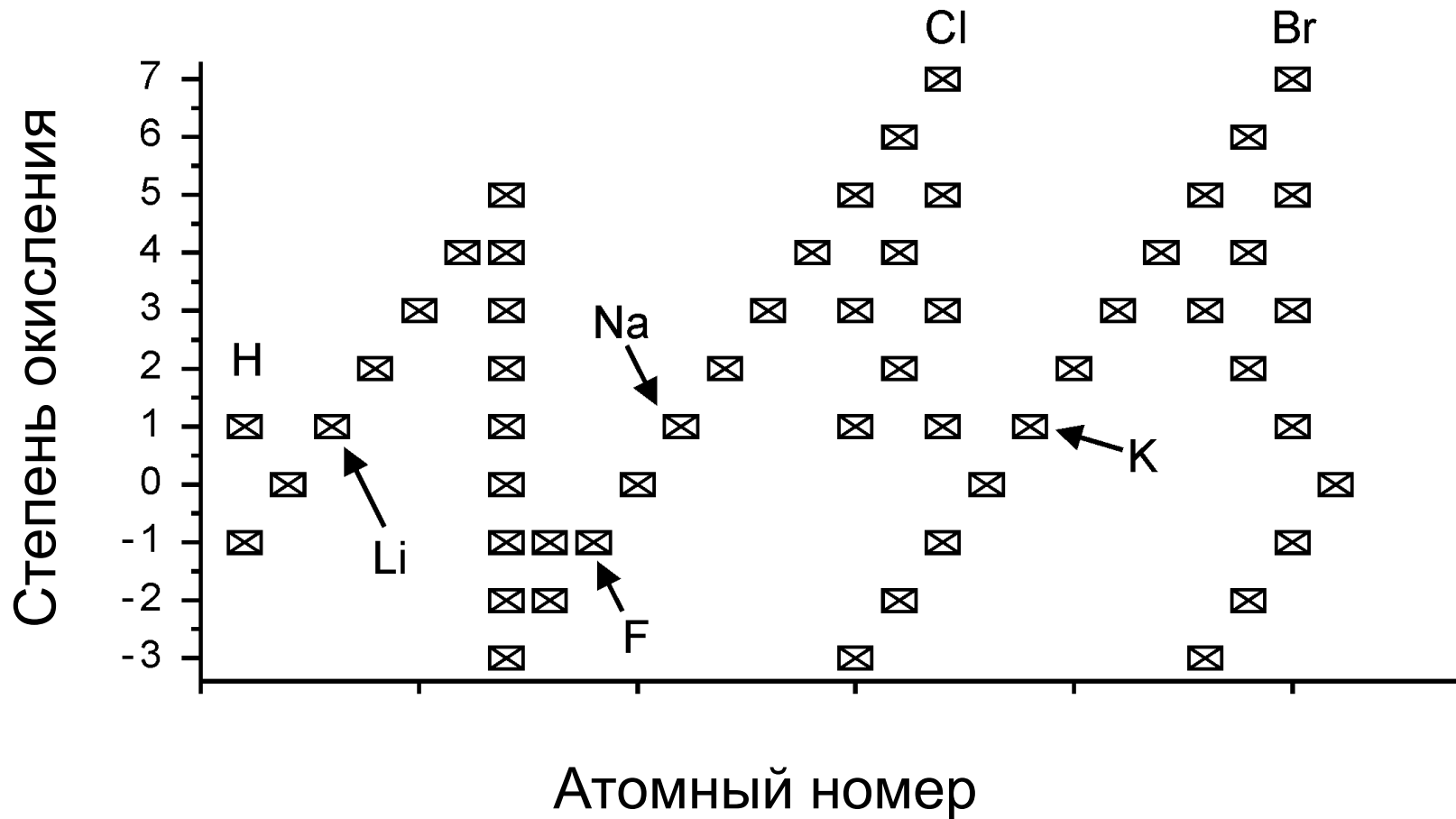


# Катенация



- 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

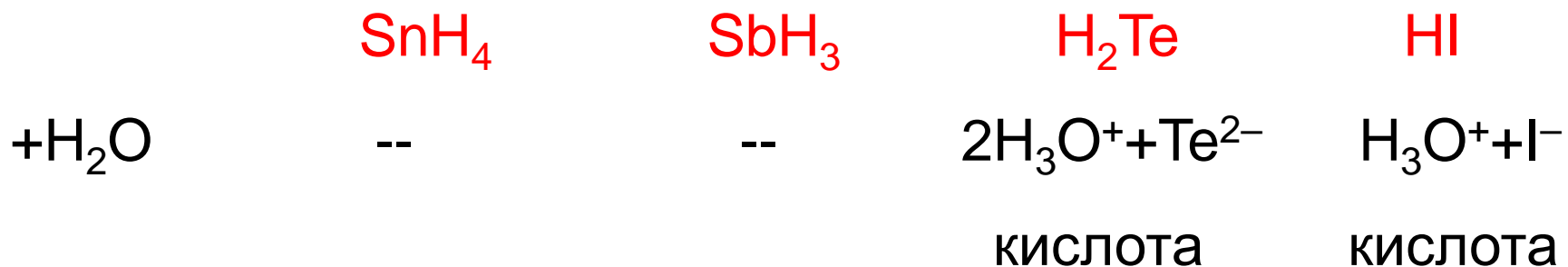
					H	He
B	C	N	O		F	Ne
Al	Si	P +1,+3	S +4		Cl +1,+5	Ar
Ga	Ge	As +3	Se +4		Br +5	Kr
In	Sn +2	Sb +3	Te +4		I +5	Xe +2,+6
Tl <b>+1</b>	Pb <b>+2</b>	Bi <b>+3</b>	Po ?		At ?	Rn ?



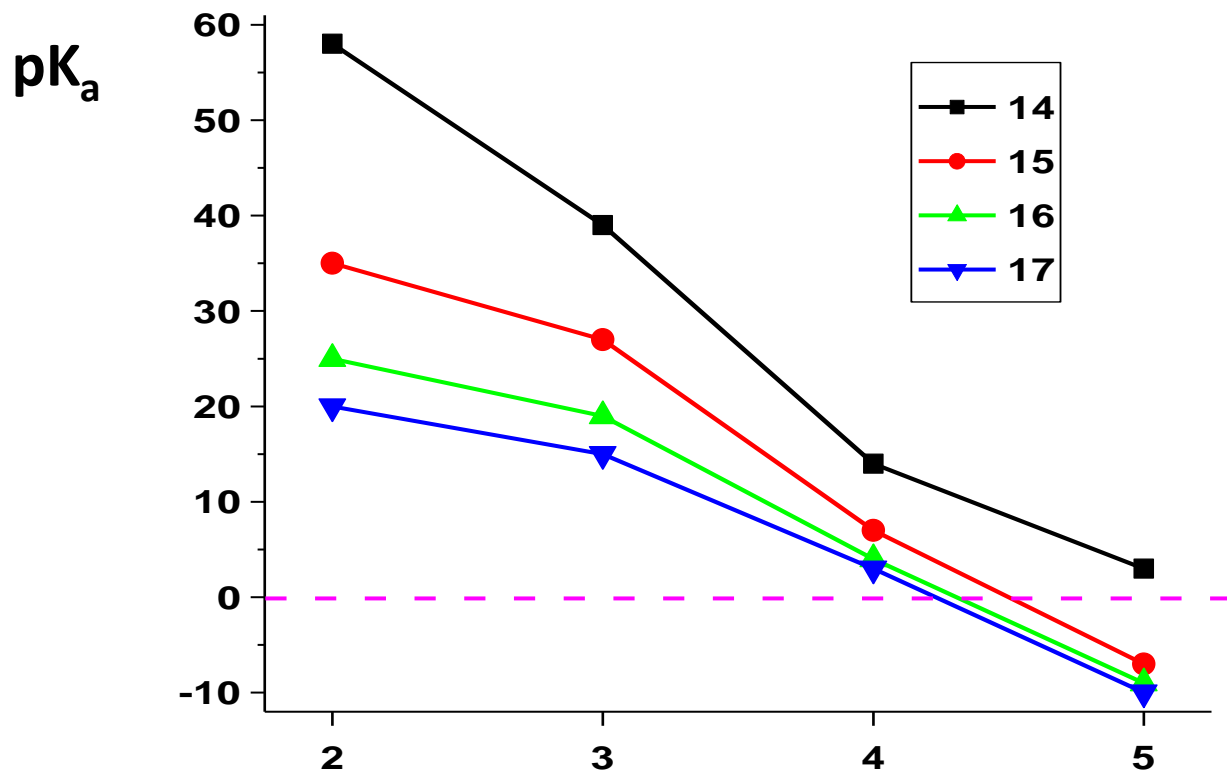
# Свойства гидридов



Увеличение электроотрицательности X



# Свойства гидридов



Номер периода

Увеличение электроотрицательности

Увеличение силы кислот

# Диаграммы Фроста для галогенов

Вольт-эквивалент – степень окисления

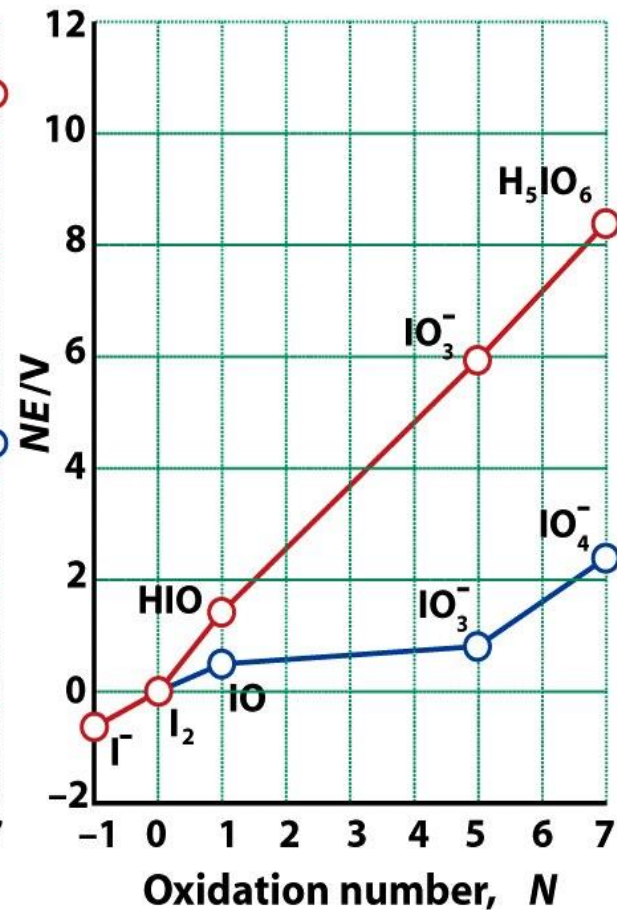
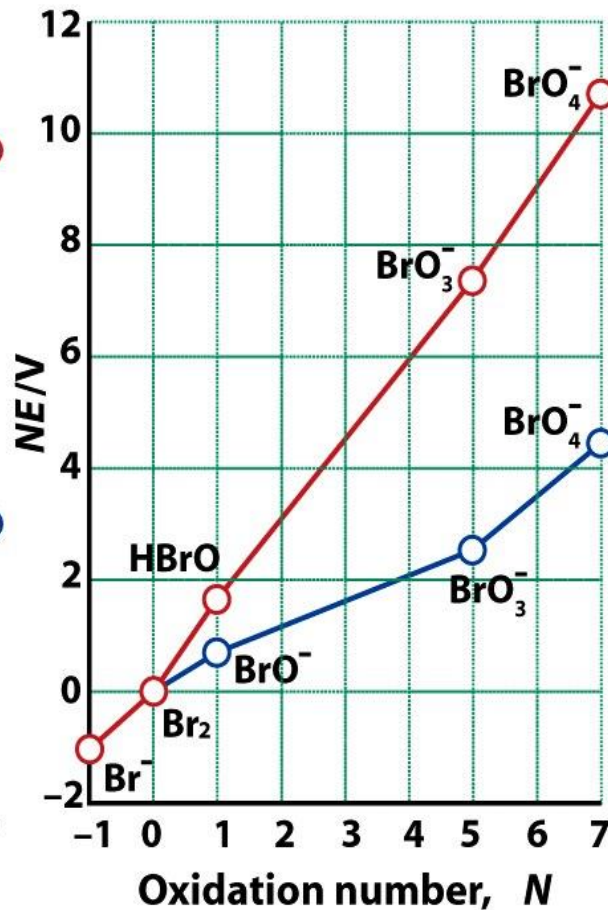
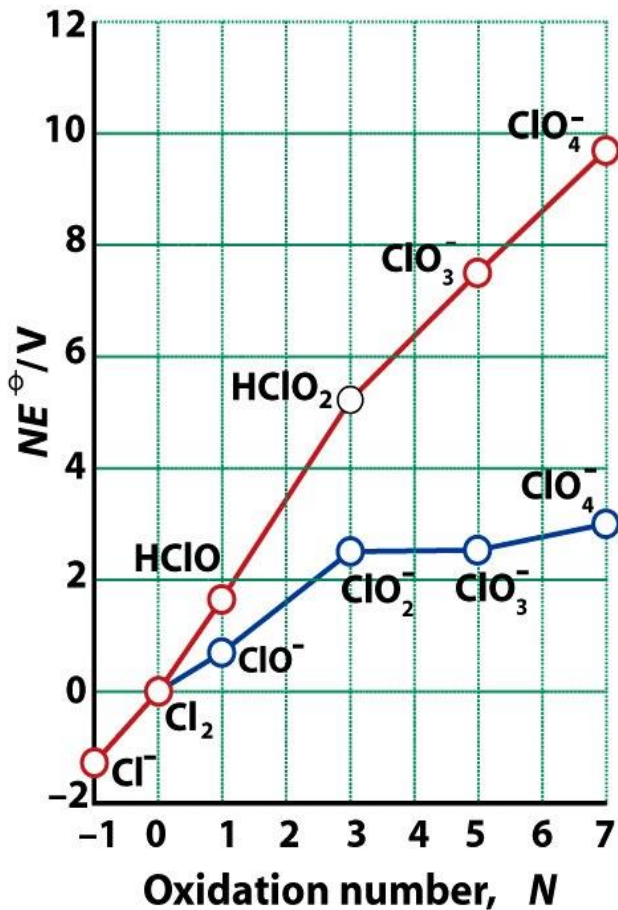
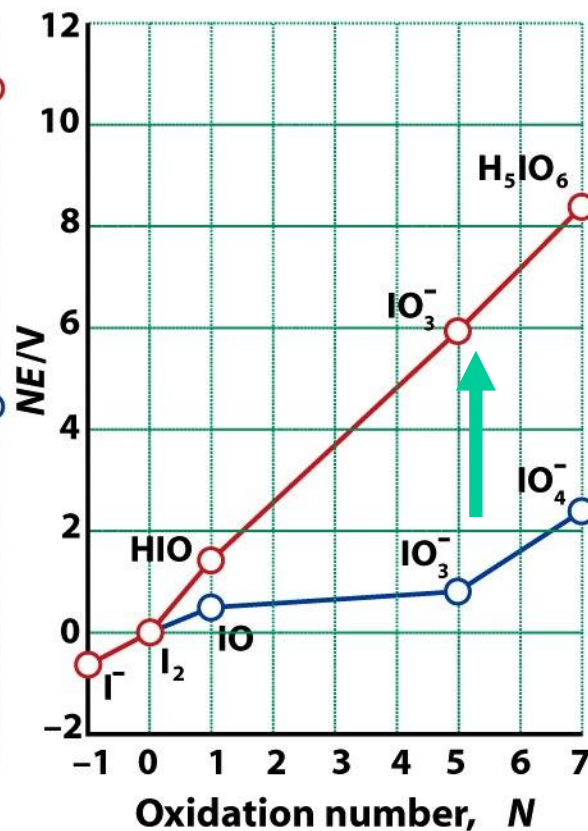
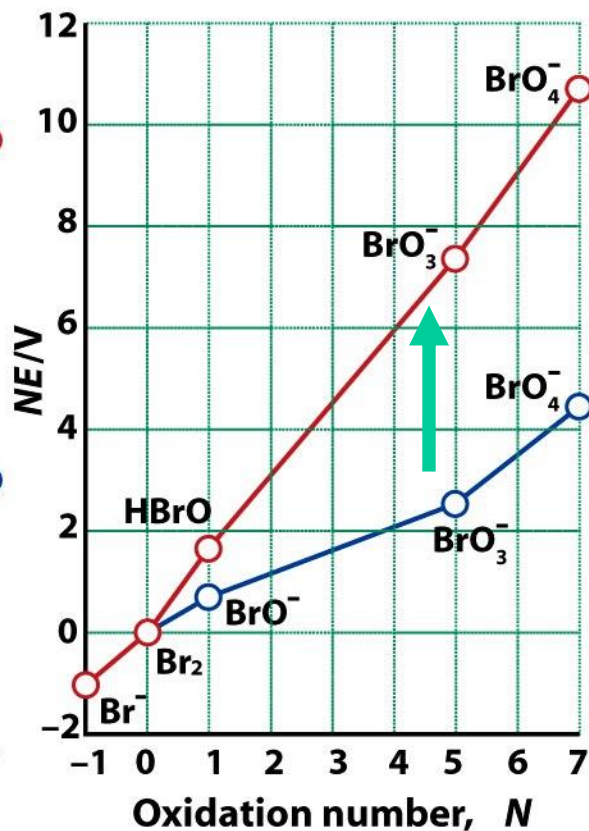
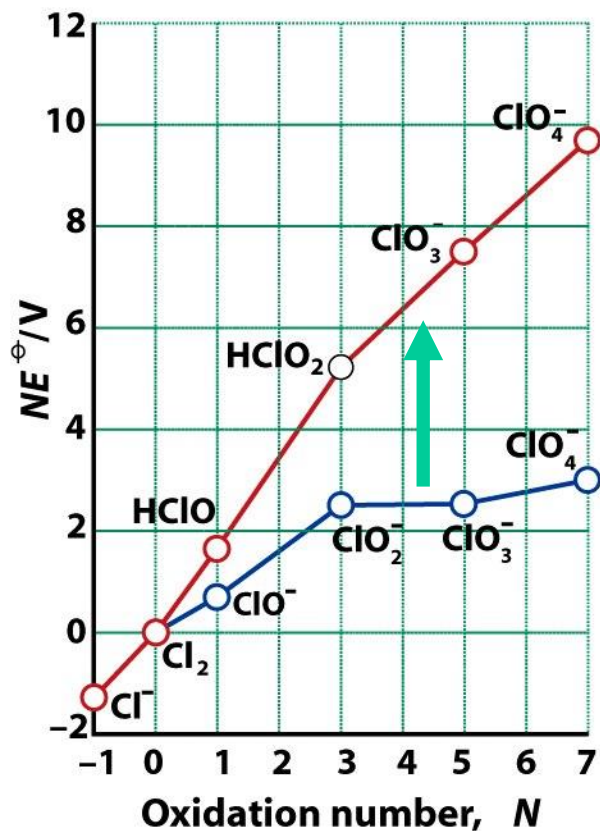


Figure 16-14

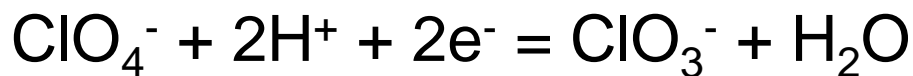
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 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

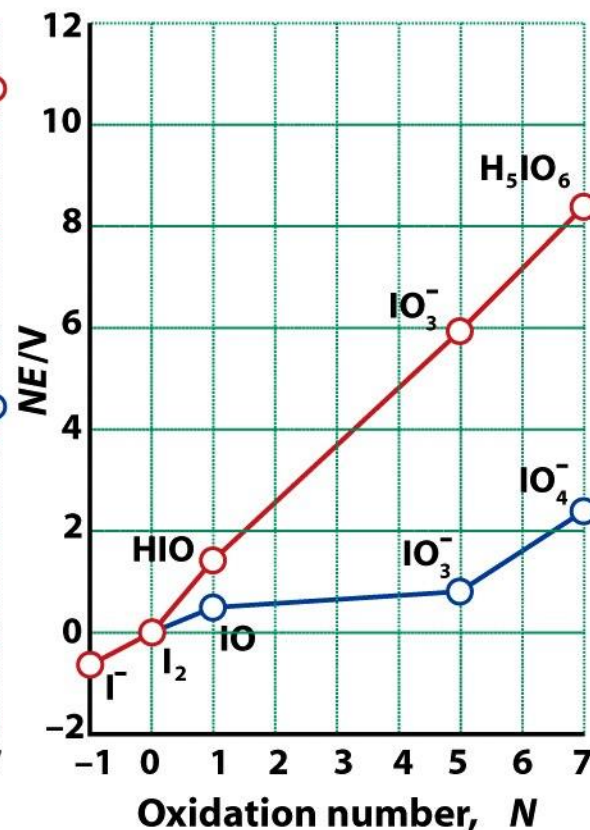
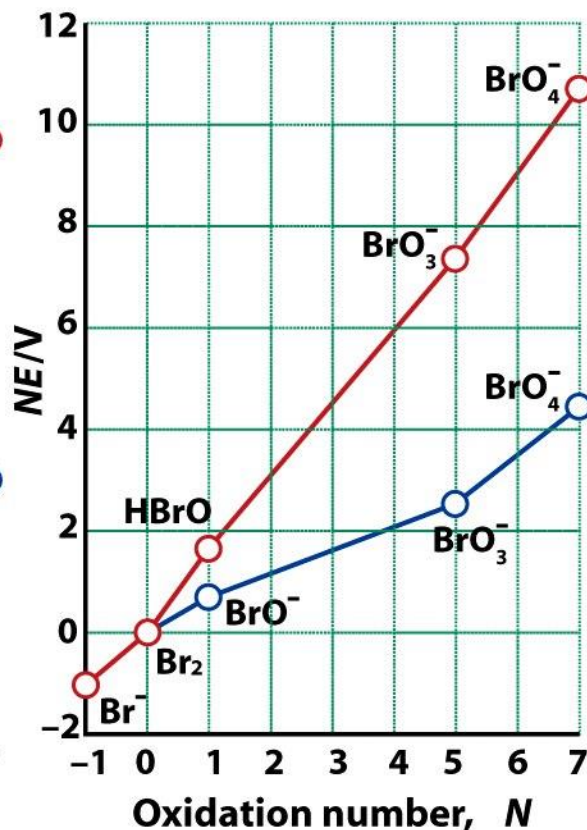
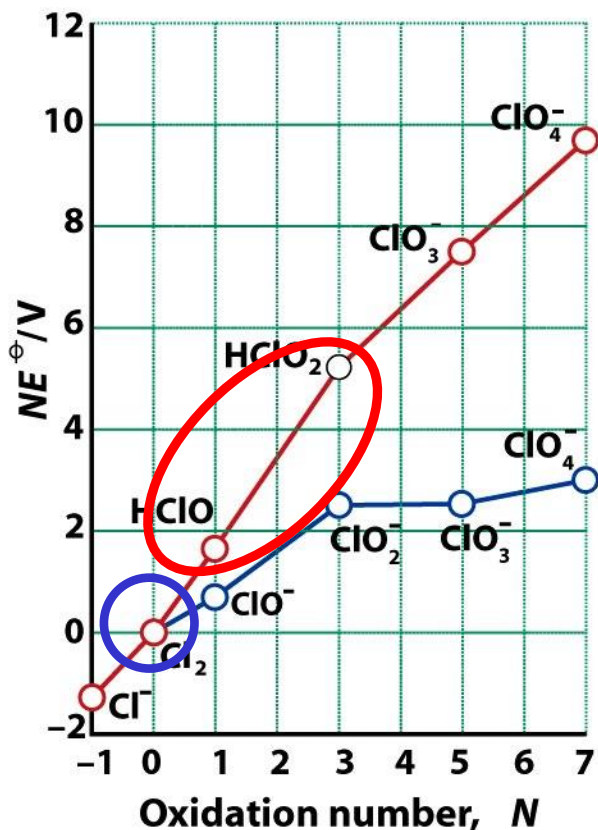


$$\text{pH}=0, E^0 = +1.20 \text{ V}$$



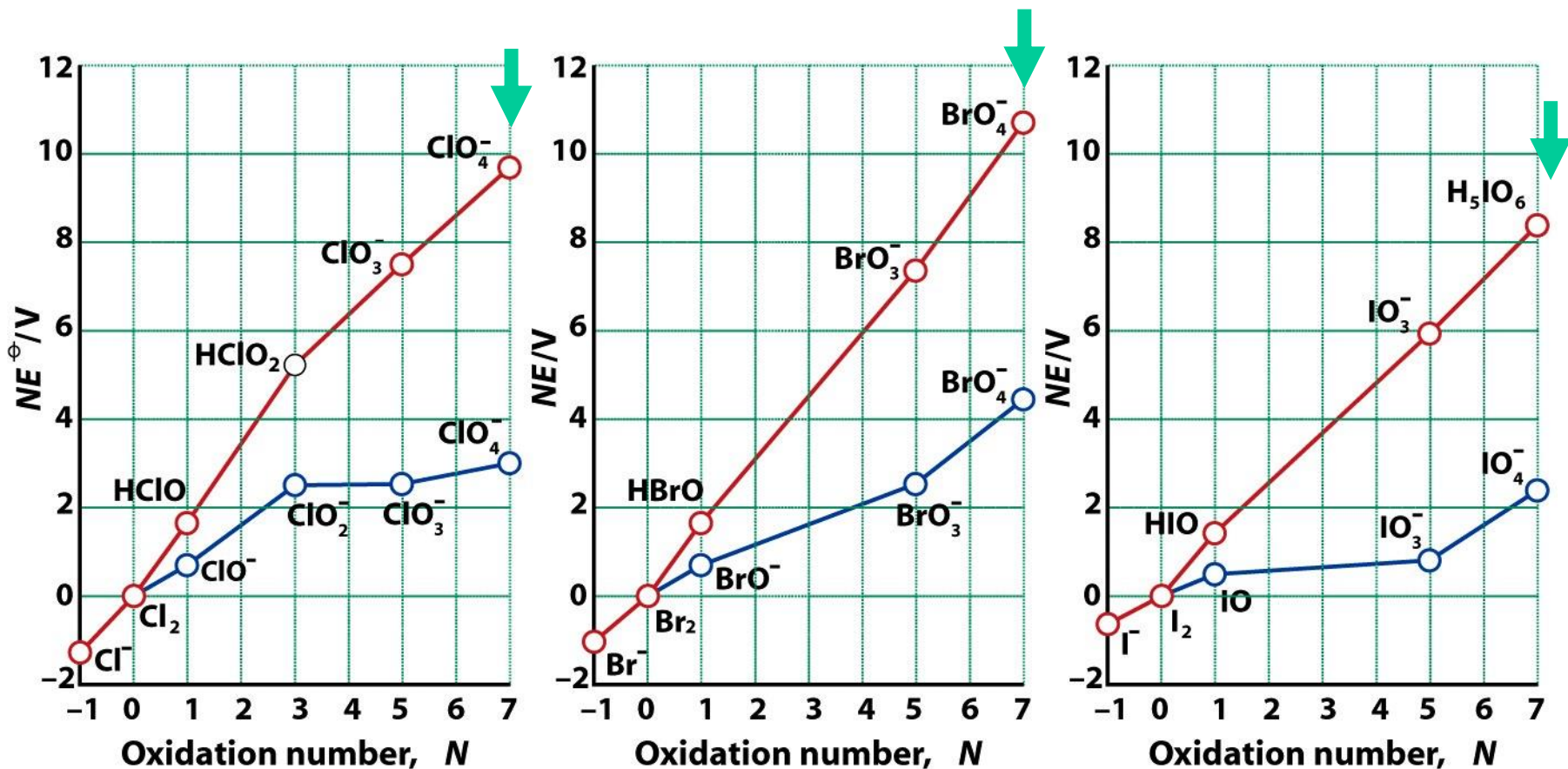
$$\text{pH}=14, E^0 = +0.37 \text{ V}$$

# Диаграммы Фроста для галогенов



2. При  $pH=0$   $X^+$  и  $Cl^{3+}$  склонны к диспропорционированию  
 при  $pH=14$  диспропорционируют  $X_2$   
 самая устойчивая положительная с.о. +5

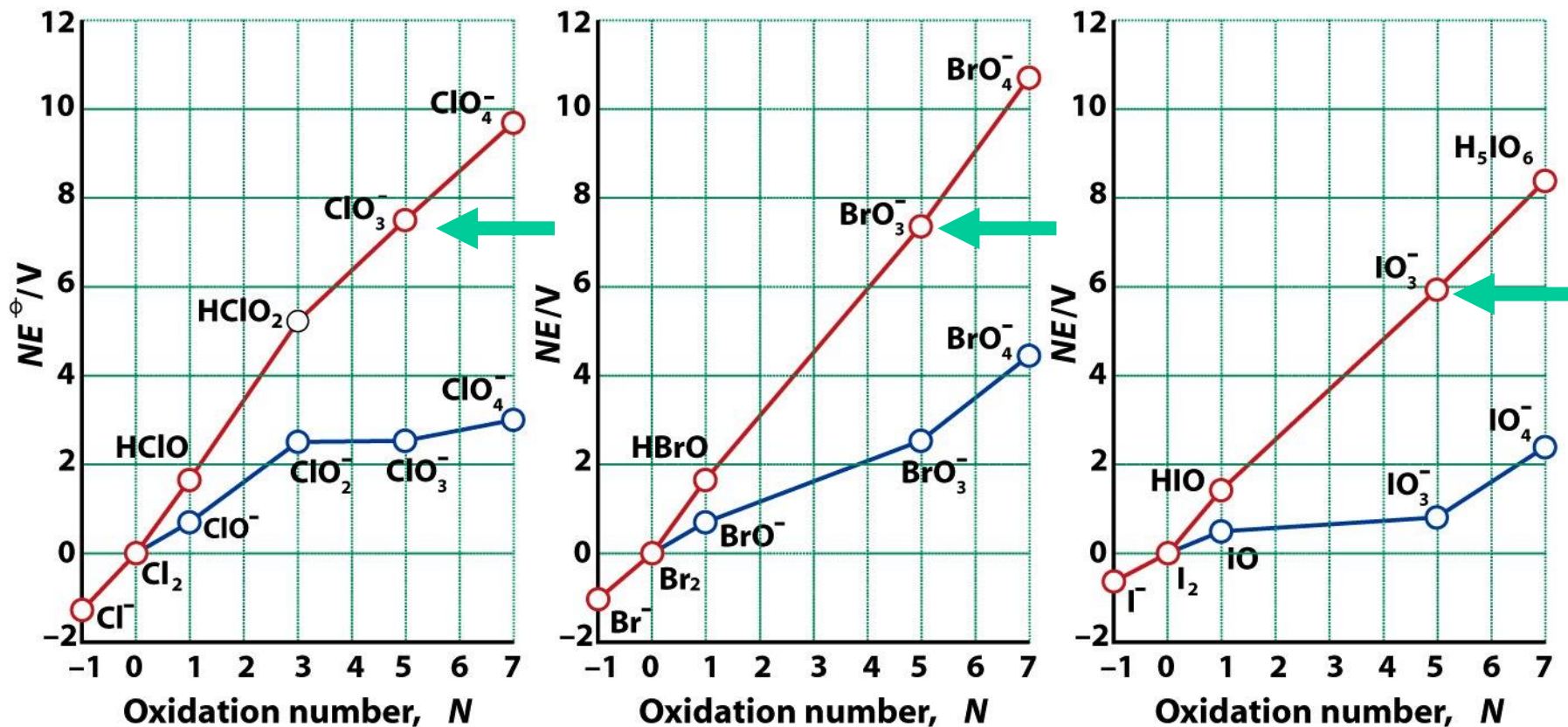
# Диаграммы Фроста для галогенов



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



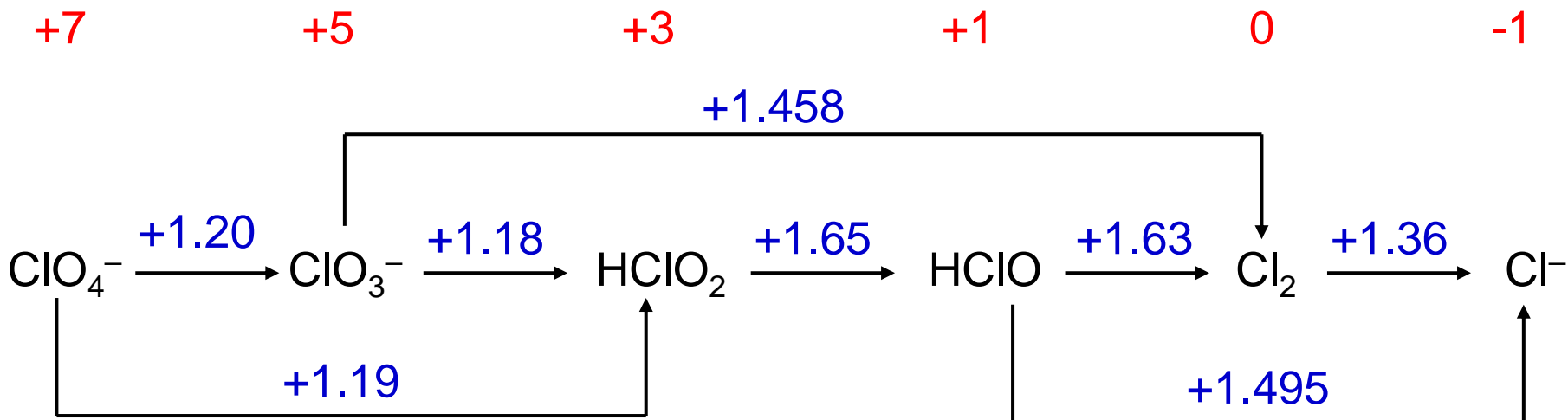
# Диаграммы Фроста для галогенов



4. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду

$Cl \approx Br > I$

# Диаграмма Латимера для Cl (pH=0)

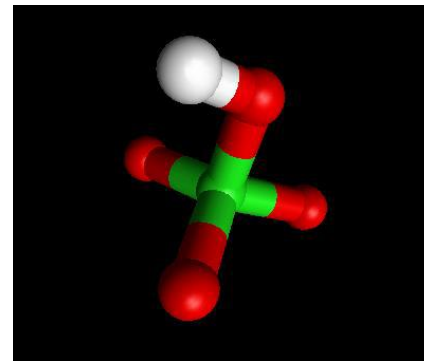
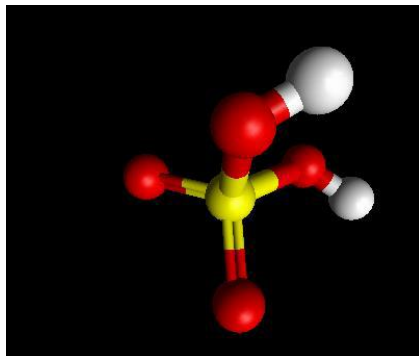
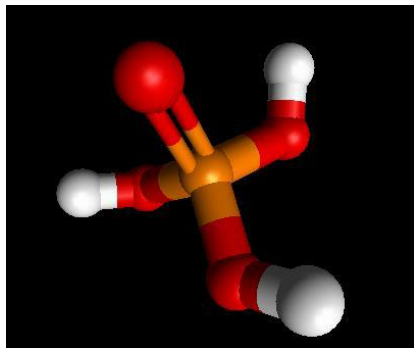


$$E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = [E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]/2 = (1.63+1.36)/2 = 1.495 \text{ V}$$

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

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

# Сравнение кислородных кислот в периоде

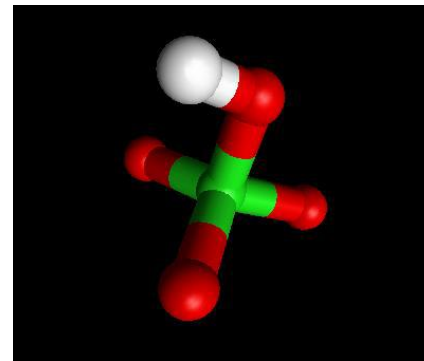
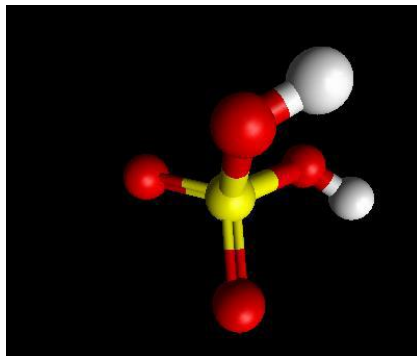
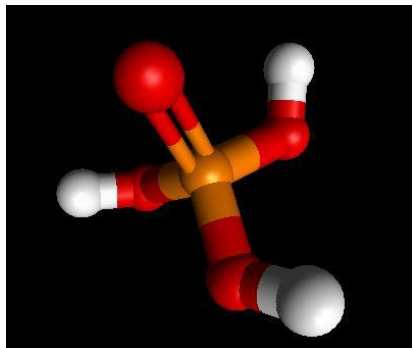


Увеличение числа связей Э=О

Ослабление связи О–Н

Увеличение силы кислот

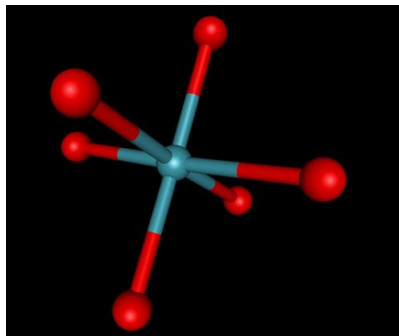
# Сравнение кислородных кислот в периоде



Повышение с.о. при одинаковом строении

Усиление окислительной способности

# Сравнение кислородных кислот в периоде



Увеличение числа связей Э=О

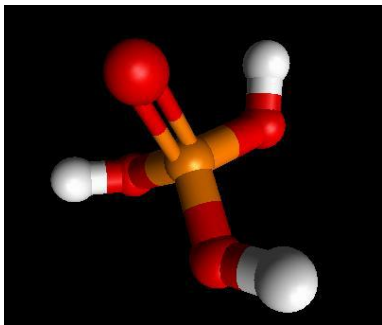
Ослабление связи О–Н

Увеличение силы кислот

Повышение с.о. при одинаковом строении

Усиление окислительной способности

# Сравнение кислородных кислот в группе



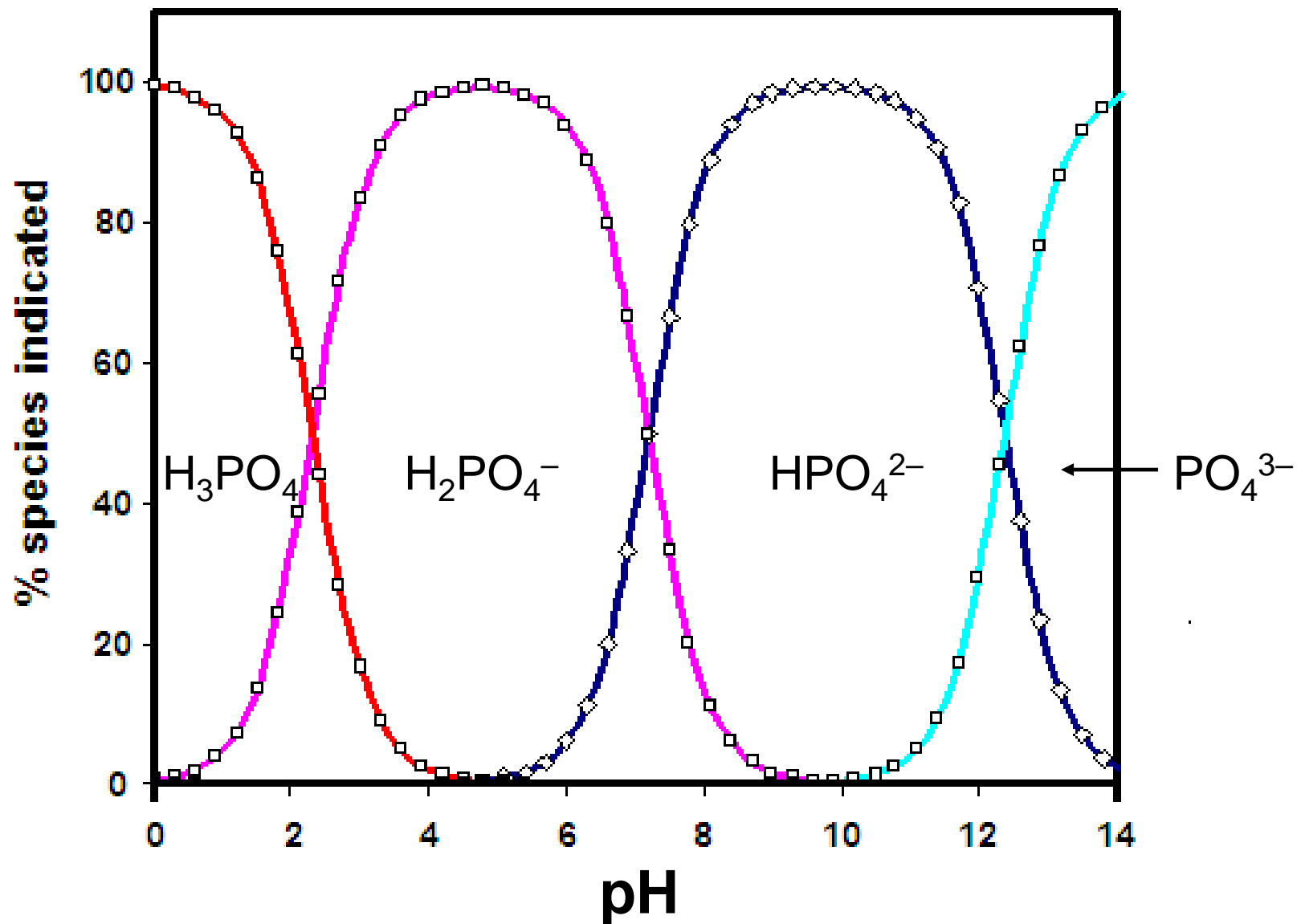
Увеличение радиуса пниктогена

Ослабление  $\pi$ -связи

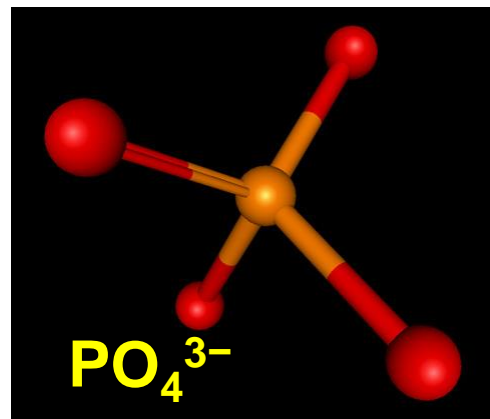
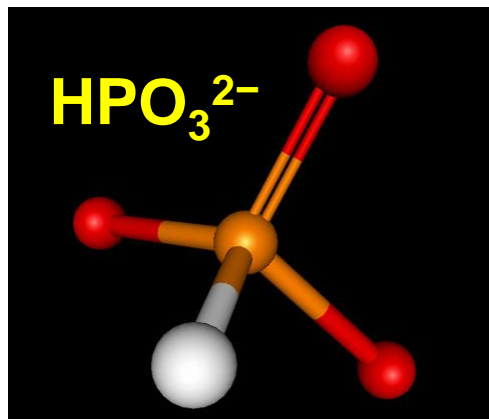
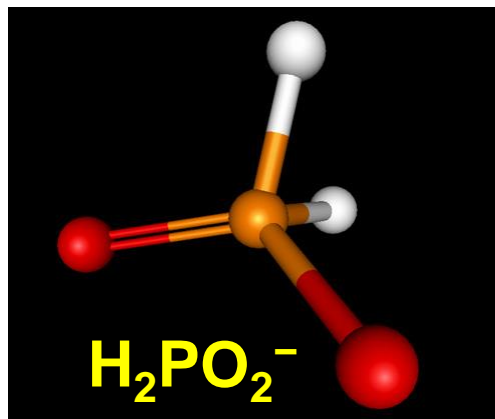
Уменьшение силы кислот

Усиление окислительной способности

# Диссоциация кислот



# Кислородные кислоты фосфора



Увеличение числа связей P-H

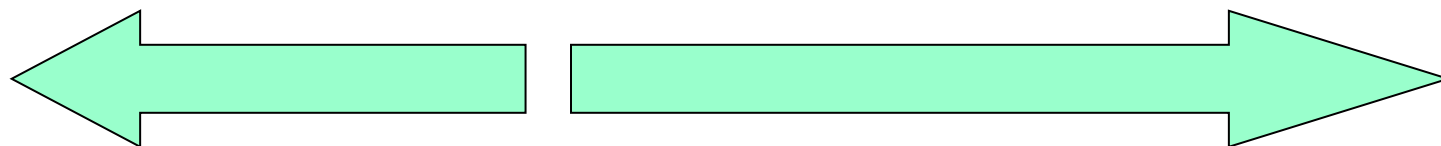
Уменьшение числа групп OH

Увеличение силы кислот



# Немонотонность свойств

	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{In}^{3+}$	$\text{Tl}^{3+}$
$\lg K_1 (\text{F}^-)$ :	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)  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$