



ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХ

# «ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА P-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ»


---

## ЛЕКЦИЯ № 5

Дисциплина «Химия 2.6»  
для студентов очного отделения

Лектор: К.Т.Н., Мачехина Ксения Игоревна

# ПЛАН ЛЕКЦИИ

- 
1. Галогены (рассмотрены Лекция 4).
  2. Халькогены (рассмотрены Лекция 4).
  3. Пниктогены.
  4. p – элементы IV группы

# 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

### Элементы 15 группы

Пниктогены – ‘удушливый, плохо пахнувший’

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

**N** – азот,  
**P** – фосфор  
**As** – мышьяк  
**Sb** – сурьма  
**Bi** – висмут

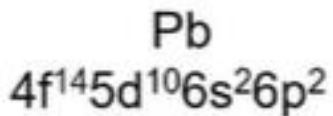
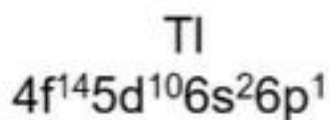
# 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Радиус (Å)	0.75	1.10	1.22	1.43	1.52
$I_1$ (кДж/моль)	1402	1012	947	834	703
$A_e$ (кДж/моль)	-7	44	78	101	91
$\chi^P$	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
С.О.	-3,-2,-1, 0,(1),(2), 3,(4),5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

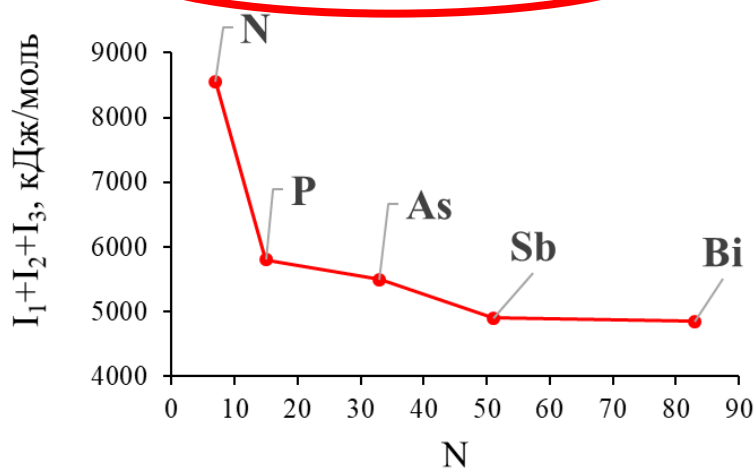
# 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

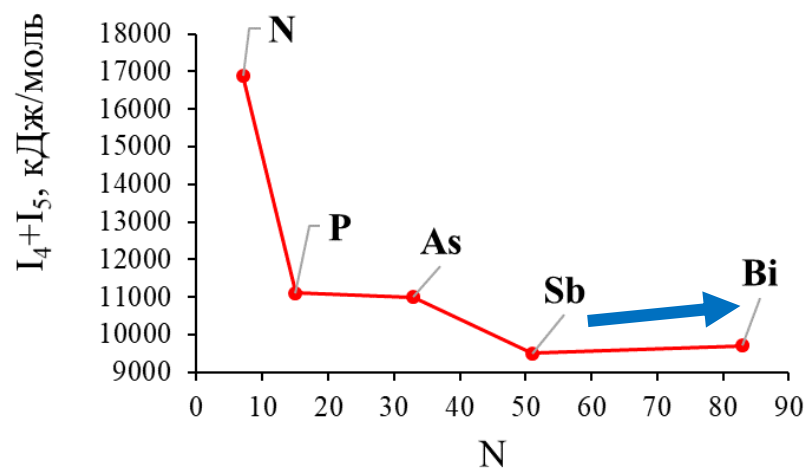


“Эффект инертной  $6s^2$  пары” – уменьшение устойчивости МАХ СО

Удаление p-электронов



Удаление s-электронов



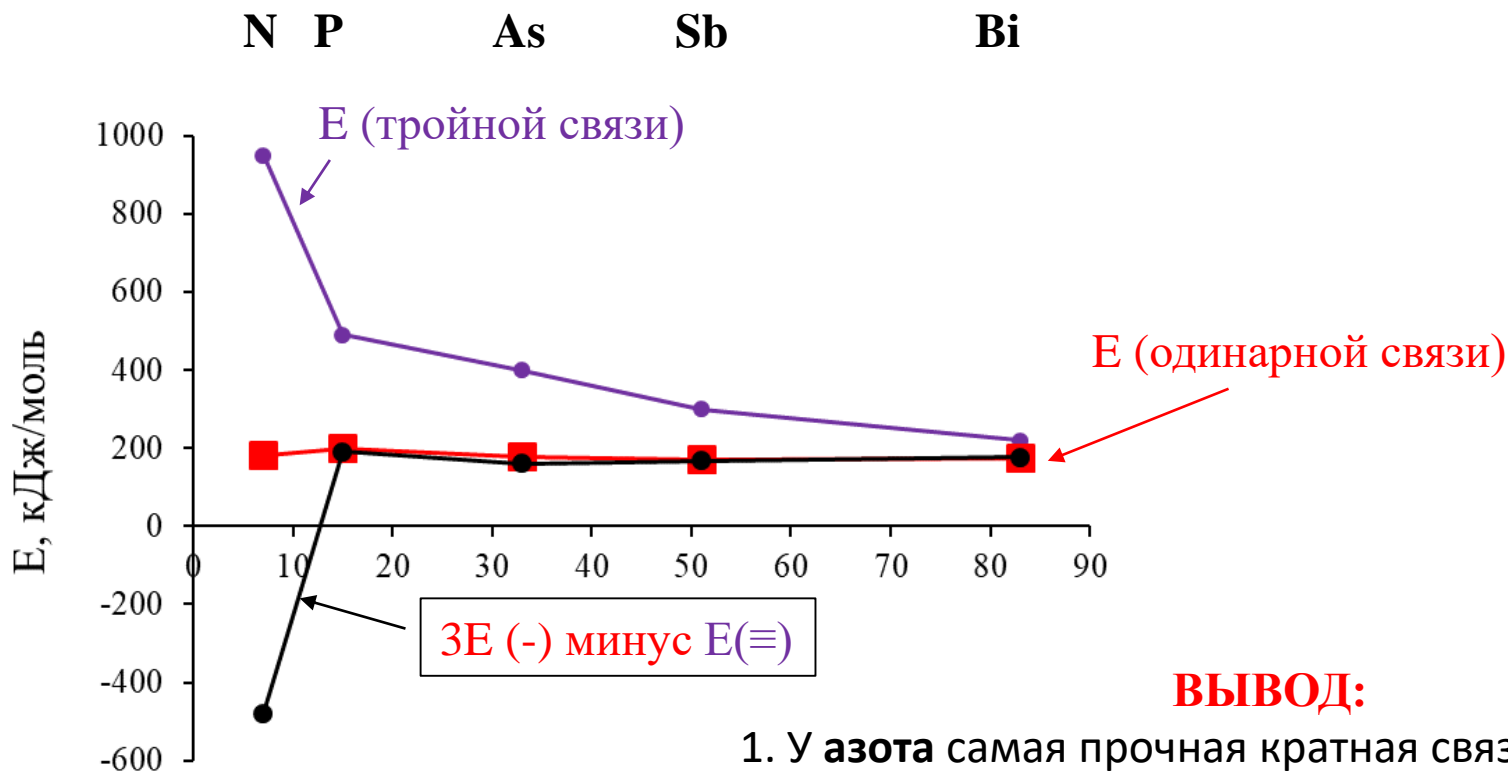
# 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Радиус (Å)	0.75	1.10	1.22	1.43	1.52
I <sub>1</sub> (кДж/моль)	1402	1012	947	834	703
A <sub>e</sub> (кДж/моль)	-7	44	78	101	91
χ <sup>P</sup>	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
С.О.	-3,-2,-1, 0,(1),(2), 3,(4),5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

# 3. ПНИКТОГЕНЫ

**N, P, As, Sb, Bi**



**ВЫВОД:**

1. У азота самая прочная кратная связь
2. Склонность к катенации максимальна у фосфора

N

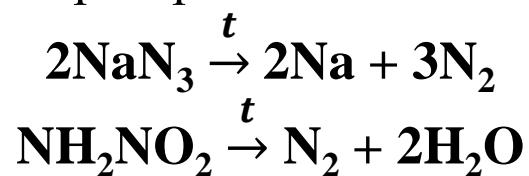
# 3. ПНИКТОГЕНЫ

**N, P, As, Sb, Bi**

## Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (по объему) или 76% (по массе).
2. Промышленное получение азота: **фракционирование воздуха или разделение воздуха на мембранах**

3. Получение азота в лаборатории:



4. Основное применение:

- создание инертной атмосферы;
- синтез аммиака;
- охлаждение.





# 3. ПНИКТОГЕНЫ

**N, P, As, Sb, Bi**

## Получение и применения фосфора

Основные минералы фосфора:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  фосфорит,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$  апатит (греч. "обманываю")

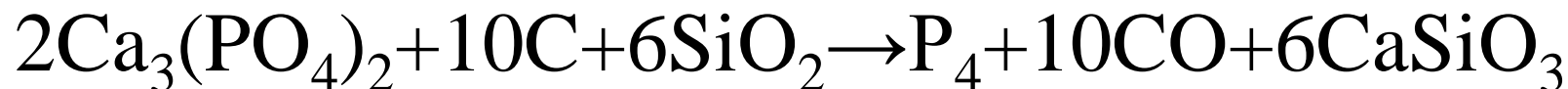


# 3. ПНИКТОГЕНЫ

**N, P, As, Sb, Bi**

## Получение и применение

При  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ :



Важнейшие статьи применения:

- фосфорные удобрения
- пищевая промышленность
- химический синтез ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ )

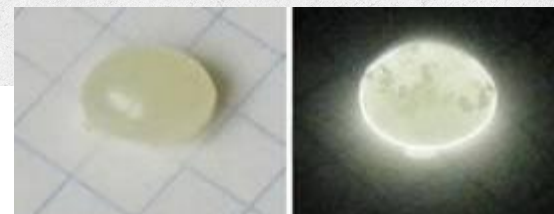
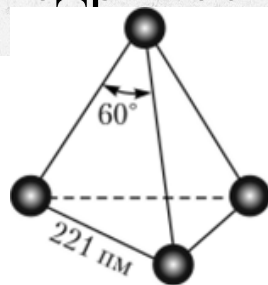


# 3. ПНИКТОГЕНЫ

**N, P, As, Sb, Bi**

Фосфор находится в **трех** аллотропных модификациях:

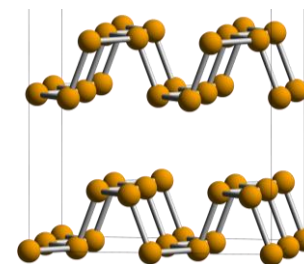
- **белый** P<sub>4</sub> (тетраэдрическая структура),



- **красный** (полимерная структура),



- **черный** (слоистая структура).



Белый (T=400 °C) → Красный (T=200 °C, P=12 ГПа) → Черный

# 3. ПНИКТОГЕНЫ

**N, P, As, Sb, Bi**

## Мышьяк

В твердом состоянии имеет 2 модификации – желтую ( $As_4$ ) и серую.



## Сурьма

– металл, обладающий значительной хрупкостью.



## Висмут

- хрупкий при комнатной температуре металл



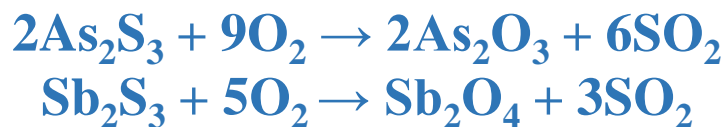
### 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

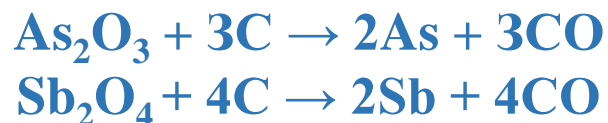
### Получение и применение As, Sb, Bi

**Сульфидные минералы:**  $As_4S_4$  реальгар,  $FeAsS$  арсенопирит,  $Sb_2S_3$  сурьмяный блеск,  $Bi_2S_3$  висмутовый блеск,  $Bi_2Te_2S$  – тетрадимит.

1. Обжиг сульфидов:



2. Восстановление



**Применение:** инсектициды, полупроводники (As); в электронной технике (Sb,  $Sb_2S_3$ .) в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях ( $Bi_2O_3$ .)

# 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615 (субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257 <sup>o</sup>	—	1634	1564
Аллотропия	только N <sub>2</sub>	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
ΔG <sub>св</sub> кДж/моль	N–N 160	P–P 214	As–As 134	Sb–Sb 126	Bi–Bi 104
	N=N 432				
	N≡N 946	P≡P 490	As≡As 380	Sb≡Sb 293	Bi≡Bi 192

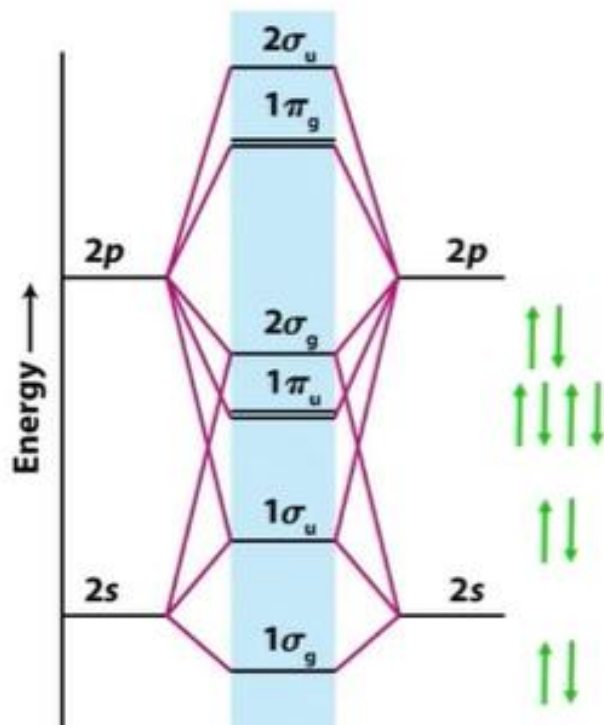
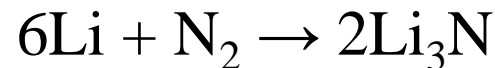
# 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

### Химические свойства

#### Молекулярный азот:

1. Молекулярное строение в паре, жидкости и твердой фазе
2. Симметричное распределение электронной плотности
3.  $E_{\text{дисс}} = 946$  кДж/моль
4.  $\mu = 0$  (диамагнитный)
5. Низкая реакционная способность
6. При н.у. реагирует только с Li:



# 3. ПНИКТОГЕНЫ

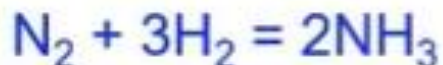
**N, P, As, Sb, Bi**

## Химические свойства

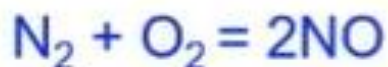
1. С металлами при нагревании



2. С  $\text{H}_2$  на катализаторе



3. С  $\text{O}_2$  в электрическом разряде





### 3. ПНИКТОГЕНЫ N, P, As, Sb, Bi



#### Белый фосфор

Белое воскообразное  
вещество

$d=1.83 \text{ г/см}^3$

очень мягкий

Летуч, люминофор,  
самовозгорается  
при  $25^\circ\text{C}$

Растворим в  $\text{CS}_2$ ,  
 $\text{PCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ТГФ,  $\text{SO}_2$

Реагирует с  $\text{OH}^-$ ,  
легко окисляется

**Очень токсичен**

Существует в  
виде  $\text{P}_4$

#### Красный фосфор

красное вещество

$d \approx 2.3 \text{ г/см}^3$

не летуч, само-  
возгорается при  $260^\circ\text{C}$

растворим в Hg

окисляется сильными  
окислителями

мало токсичен

возгоняется с  
образованием P

#### Черный фосфор

черные кристаллы  
полупроводник

$d=2.69 \text{ г/см}^3$

твердый, хрупкий

не летуч, не горит

растворитель  
неизвестен

окисляется сильными  
окислителями

нетоксичен

стабилен  
термодинамически

# 3. ПНИКТОГЕНЫ

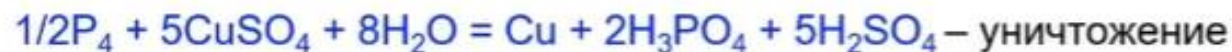
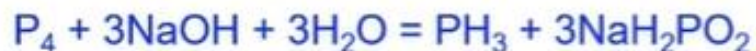


## N, P, As, Sb, Bi

1.  $P_4$  – термодинамически стандартное состояние по определению



2. Белый фосфор очень реакционноспособен



3. Красный фосфор окисляется в разных условиях

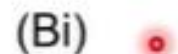
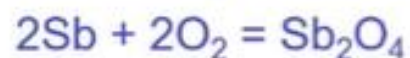
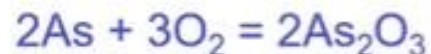


# 3. ПНИКТОГЕНЫ

## N, P, As, Sb, Bi

### Химические свойства As, Sb, Bi

#### 1. Горение на воздухе



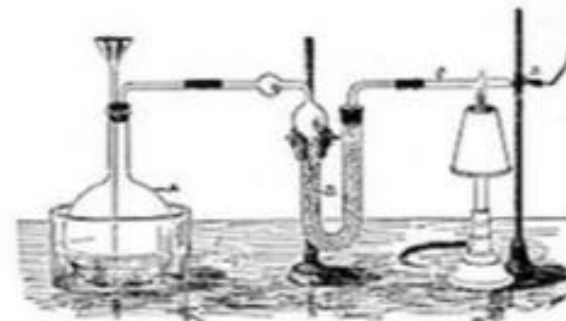
#### 2. Реакции с кислотами-окислителями



#### 3. Реакции со щелочами - только As



#### 4. Реакция Марша



## 4. p-элементы IV группы:



### C, Si, Ge, Sn, Pb

#### Элементы 14 группы

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

C – углерод, Si – кремний, Ge – германий, Sn – олово, Pb – свинец

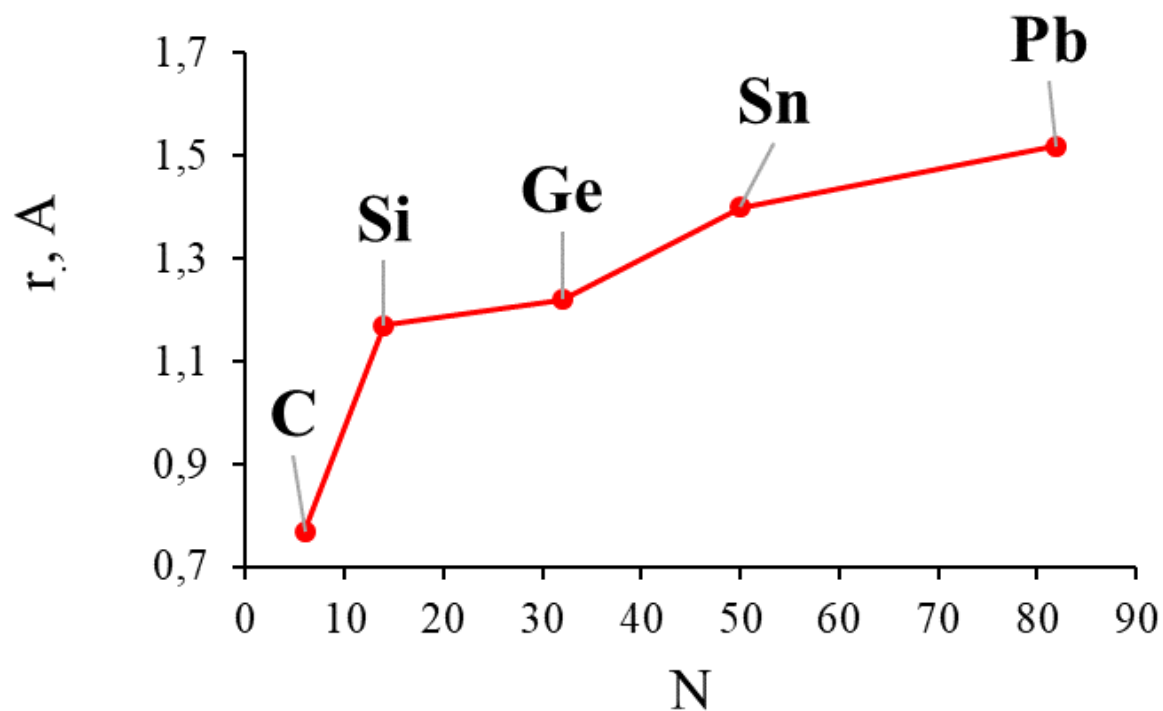
## 4. p-элементы IV группы:

### C, Si, Ge, Sn, Pb

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Радиус (А)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.52
$I_{1,2}$ (кДж/моль)	3438	2363	2298	2120	2165
$I_{3,4}$ (кДж/моль)	10840	7583	7711	6871	7162
$A_e$ (эВ)	1.26	1.38	1.2	1.2	—
$\chi^P$	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
С.О.	-4,0,2,4	-4,0,(2),4	(-4),0,2,4	0,2,4	0,2,(4)

## 4. p-элементы IV группы:

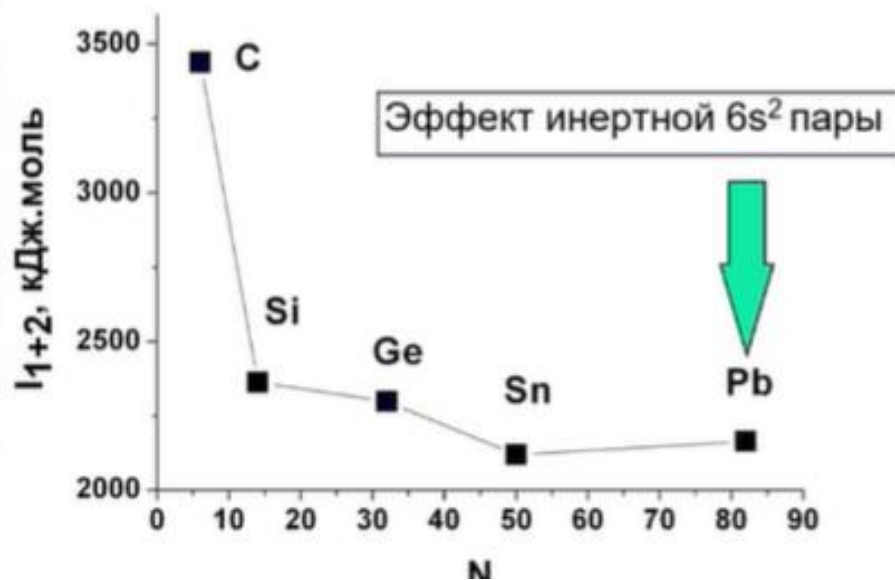
**C, Si, Ge, Sn, Pb**



# 4. p-элементы IV группы:

**C, Si, Ge, Sn, Pb**

	C	Si	Ge	Sn	Pb
$I_{1,2}$ (кДж/моль)	3438	2363	2298	2120	2165
$I_{3,4}$ (кДж/моль)	10840	7583	7711	6871	7162

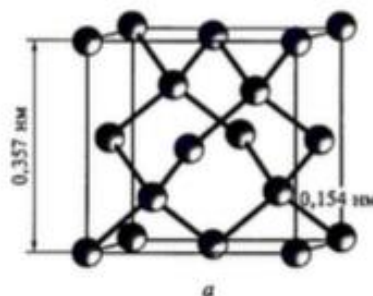


# 4. p-элементы IV группы:



## C, Si, Ge, Sn, Pb

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	–	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14



Алмаз ( $\alpha$ -Sn)  
 $\rho=5.77 \text{ г/см}^3$

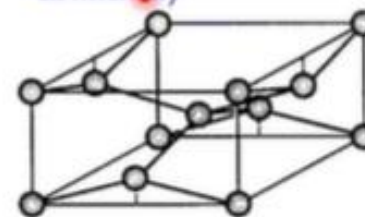


Рис. 5.3. Строение  $\beta$ -Sn

$\beta$ -Sn  
 $\rho=7.26 \text{ г/см}^3$

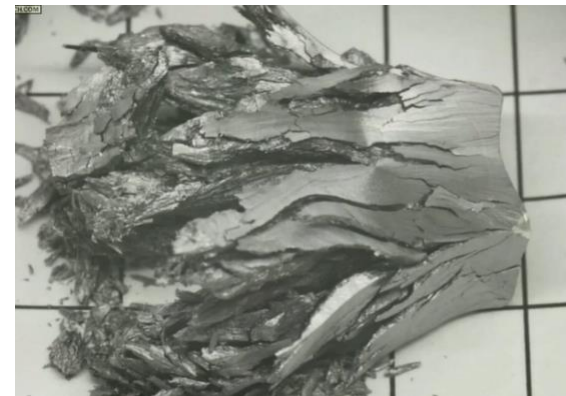
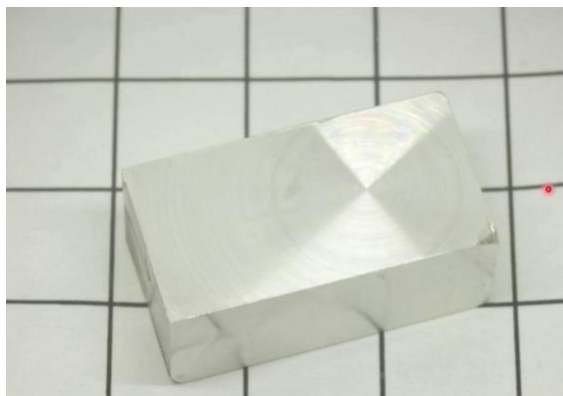




## 4. p-элементы IV группы:

**C, Si, Ge, Sn, Pb**

### Переход олова



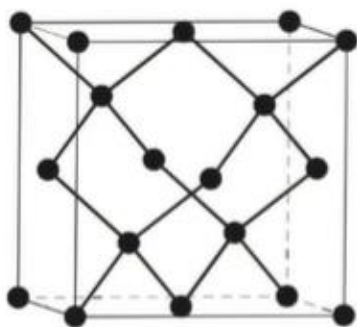
[https://pikabu.ru/story/olovyannaya\\_chuma\\_proshlogo\\_ot\\_kotoroy\\_postradalo\\_nemal\\_o\\_lyudey\\_6580820?utm\\_source=linkshare&utm\\_medium=sharing](https://pikabu.ru/story/olovyannaya_chuma_proshlogo_ot_kotoroy_postradalo_nemal_o_lyudey_6580820?utm_source=linkshare&utm_medium=sharing)

[https://pikabu.ru/story/olovo\\_razryivaet\\_gips\\_5806026](https://pikabu.ru/story/olovo_razryivaet_gips_5806026)

## 4. p-элементы IV группы:

# C, Si, Ge, Sn, Pb

### Аллотропия углерода



**Алмаз**

$sp^3$

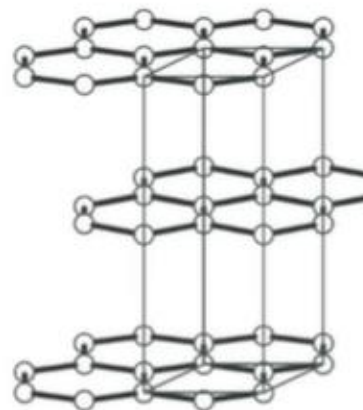
$d = 1.54 \text{ \AA}$



**Фуллерен C<sub>60</sub>**

$d(6,6) = 1.39 \text{ \AA}$

$d(5,6) = 1.46 \text{ \AA}$

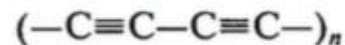


**Графит**

$sp^2$

$d = 1.42 \text{ \AA}$

**Карбин**



## 4. p-элементы IV группы:



### C, Si, Ge, Sn, Pb

#### Алмаз

прозрачные  
кристаллы

самое твердое в-во

изолятор,  
высокая  
теплопроводность

нерастворим

горит в  $O_2$   
горит в  $F_2$

переходит в  
графит при 1800 К

образует карбиды

#### Графит

черные пластины

мягкий

металлический  
проводник  
(анизотропный)

нерастворим

горит в  $O_2$   
горит в  $F_2$

термодинамически  
стабилен

интеркалируется

#### Фуллерен

черные кристаллы

умеренно твердый

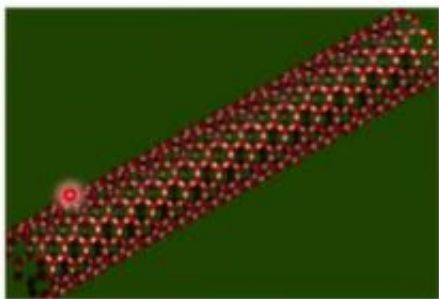
растворим в орг.  
растворителях

с  $F_2$  образует  
фторофуллерены

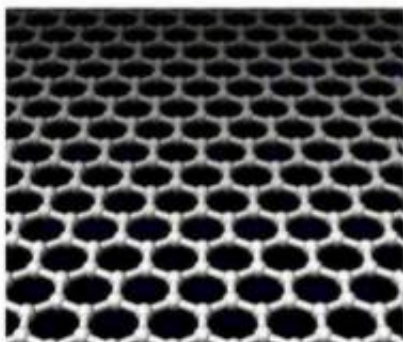
образует фуллериды

## 4. p-элементы IV группы:

**C, Si, Ge, Sn, Pb**



Углеродная нанотрубка  
Длина до 10 мкм, диаметр 10-15 нм



Графен – один слой графита



Андрей  
Константинович  
Гейм



Константин  
Сергеевич  
Новоселов

Нобелевская премия по физике 2010 г.

## 4. p-элементы IV группы:

### C, Si, Ge, Sn, Pb

#### Углерод:

0.018 масс.% (17-ое место)  
графит; алмаз;  
мрамор ( $\text{CaCO}_3$ )  
доломит ( $\text{MgCO}_3$ )  
сидерит ( $\text{FeCO}_3$ )



Алмаз



Графит

#### Кремний:

25.7 масс.% (2-ое место)  
Кварц ( $\text{SiO}_2$ );  
силикаты;  
алюмосиликаты



Кварц



Песок

#### Германий:

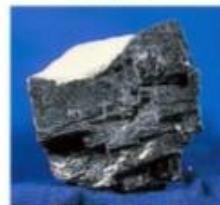
0.00021 масс.% (48-ое место)

#### Олово:

0.00015 масс.% (53-е место)  
Касситерит ( $\text{SnO}_2$ )



Касситерит



Галенит

#### Свинец:

0.0013 масс.%  
Галенит ( $\text{PbS}$ )

## 4. p-элементы IV группы:

**C, Si, Ge, Sn, Pb**

### Получение

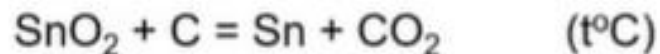
Si:



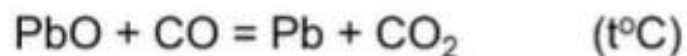
Ge – из обогащенных отходов производства Zn, Ni



Sn:



Pb:

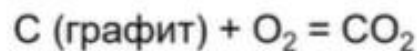
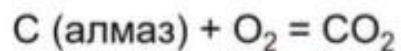


# 4. p-элементы IV группы:

## C, Si, Ge, Sn, Pb

### Свойства углерода

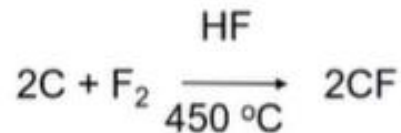
#### 1. Горение



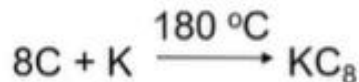
#### 2. Окисление графита



#### 3. Интеркалирование графита

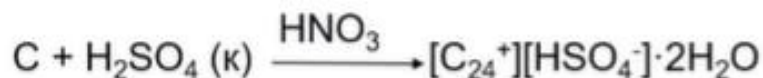


фторид графита

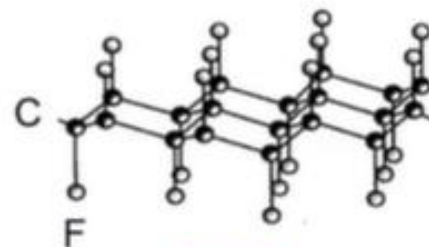


(металл бронзового цвета)

$\delta(\text{C}) < 0$



$\delta(\text{C}) > 0$







## 4. p-элементы IV группы:

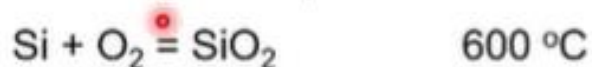
**C, Si, Ge, Sn, Pb**



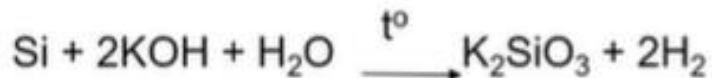
ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХ

### Химические свойства кремния

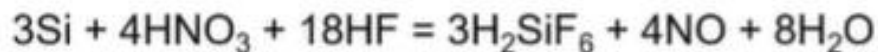
1. Si имеет бóльшую реакционную способность, чем C



2. Si растворяется в щелочах, но не в кислотах



3. Si окисляется в присутствии F<sup>-</sup>



4. Si реагирует с Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, S, P, N, B при нагревании



## 4. p-элементы IV группы:



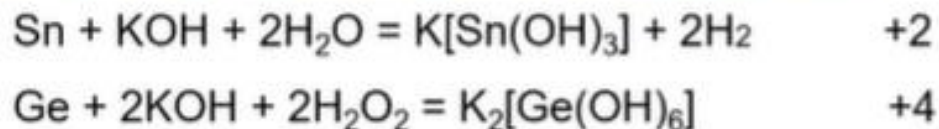
### C, Si, Ge, Sn, Pb

### Химические свойства Ge, Sn и Pb

1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой



2. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании



## 4. p-элементы IV группы:

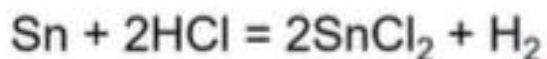
**C, Si, Ge, Sn, Pb**



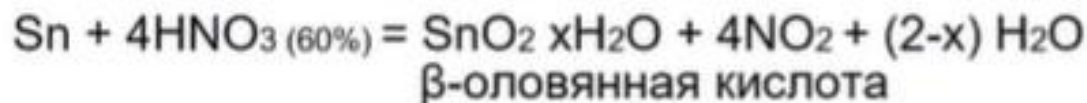
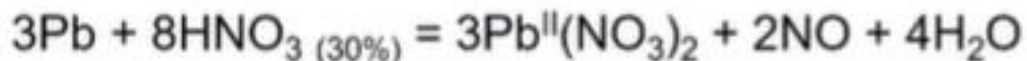
ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХ

### Химические свойства Ge, Sn и Pb

3. Sn, Pb растворимы в кислотах неокислителях



4. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями





ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХ

# «ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА P-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ»

---

Лектор: К.Т.Н., Мачехина Ксения Игоревна

<http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MACHEKHINAKSU>

**Email:** macekhinaKsu@tpu.ru

2 корпус ТПУ 212 аудитория

**ВОПРОСЫ**

