

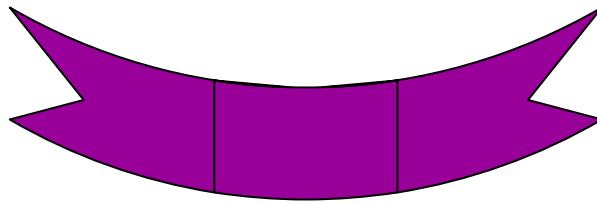
Лекция 5



ЛЕКЦИЯ 5

p-Элементы VI группы

O, S, Se, Te, Po



Халькогены

(относящиеся к медным рудам)

Атомные характеристики

Элемент	O	S	Se	Te	Po
Вал.эл-ны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
		3d	4d4f	5d5f...	6d6f...
Раг, нм	0.073	0.102	0.117	0.136	0.146
Иониз. I_1 , эВ	13.6	10.4	9.8	9.0	8.4
ЭО	3.5	2.5	2.4	2.1	

O - S - Se - Te - Po

неметаллы



Усиление металлических свойств

Кислород и его соединения

Строение O:



$$t_{\text{пл}} = -229^{\circ}\text{C} \quad t_{\text{кип}} = -183^{\circ}\text{C}$$

Молекула O_2 парамагнитна

$$E_{\text{св}} = 498 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{O}_2 = 2\text{O} \text{ при } t = 2000^{\circ}\text{C}$$

O_2 - сильный окислитель, но из-за прочности связи реакции окисления идут при высоких t -рах.

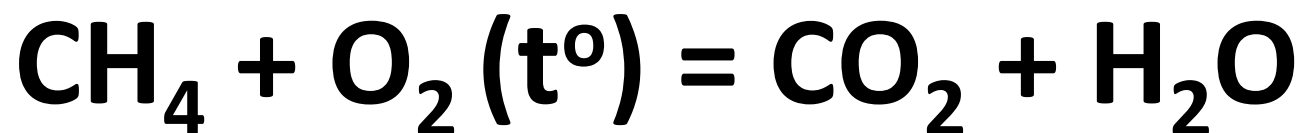
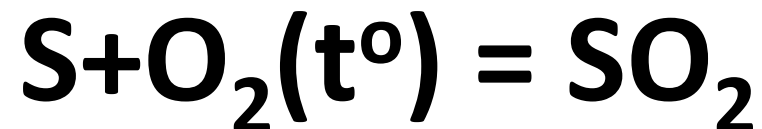
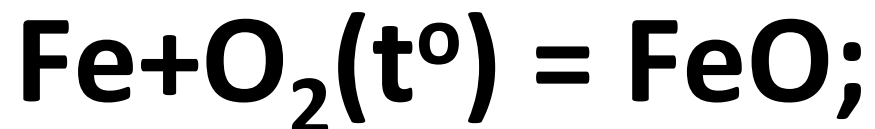
В растворах:



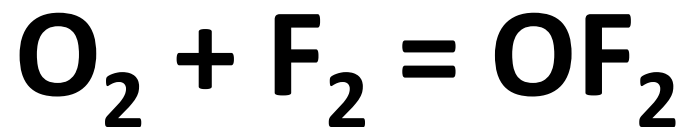
Химические свойства O₂

- с.о. +2, +1, -1, -2
- По реакционной способности уступает только **галогенам**
- Образует химические соединения со всеми элементами кроме **He, Ne, Ar**

O₂ - окислитель



O₂ - восстановитель



Озон

Газ с резким

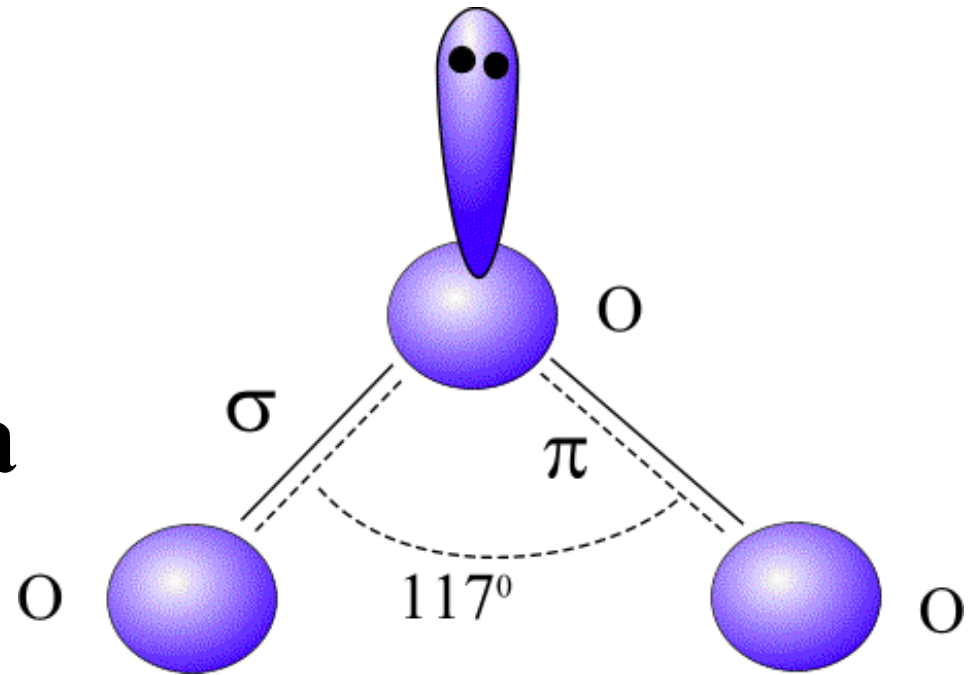
запахом

В жидкой фазе -

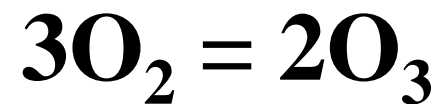
темно-синего цвета

с $t_{\text{кип}} = -112^{\circ}\text{C}$

O_3 - диамагнетик



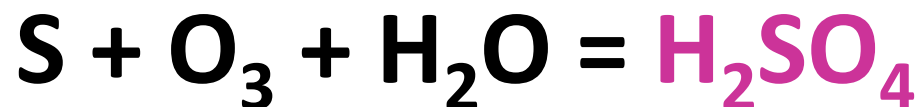
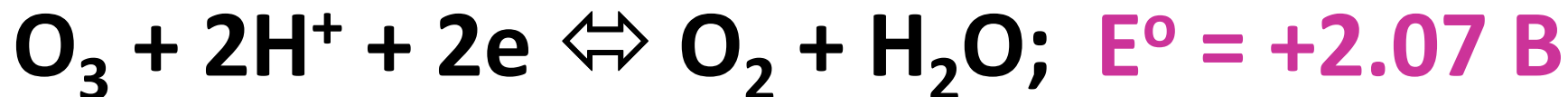
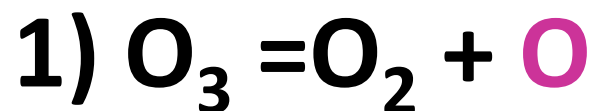
Эндотермичная
молекула



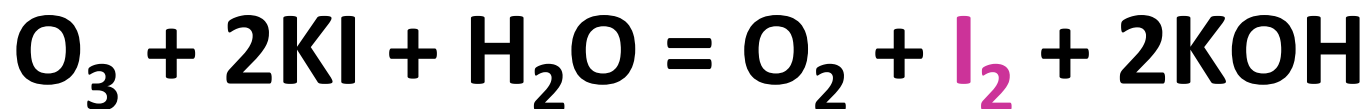
$\Delta H^{\circ} = +285 \text{ кДж}$

- O_3 – молекула непрочная, сильнейший окислитель

$2O_3 = 3O_2$ р-ция идет в 2 стадии:



Кач. и колич. р-ция на O_3 :



Соединения кислорода

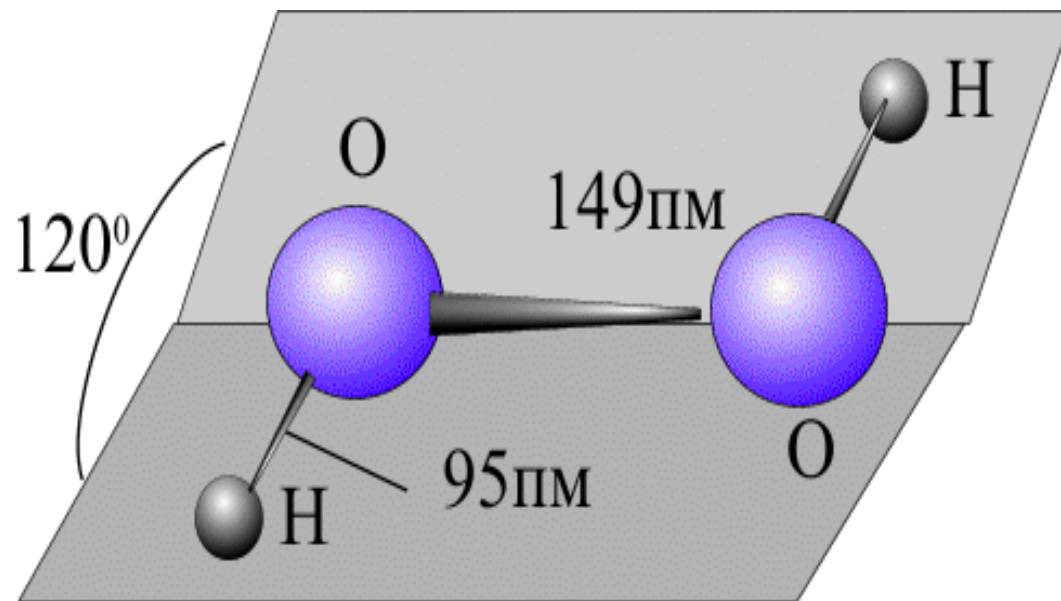
Кислород, в соответствии со строением, образует 4 типа соединений:

1. **Оксиды (O^{-2})** (со всеми элементами)
2. **Пероксиды (O_2^{-2})** (с водородом и некот. металлами, H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 , др)
3. **Надпероксиды (O_2^{-})** (KO_2 , RbO_2 , CsO_2)
4. **Озони́ды (O_3^{-})** (KO_3 , RbO_3 , CsO_3)

Пероксид водорода (H_2O_2)

Стехиом. валентность = 1

Электронная (связевая) вал-ть = 2 (—O—O—)



Молекула сильно полярна из-за несимметричного распределения связей H—O , имеет н.с. е-пары (построить СВС!)

ОВР H_2O_2

- 3 типа окислительно-восстановительных реакций возможны в водных растворах:



- ОВ-потенциалы для полуреакций:



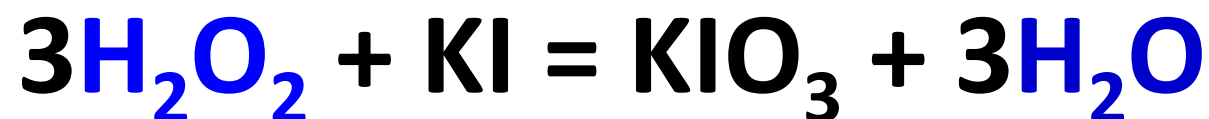
То есть – **сильный окислитель** и
слабый восстановитель

Примеры

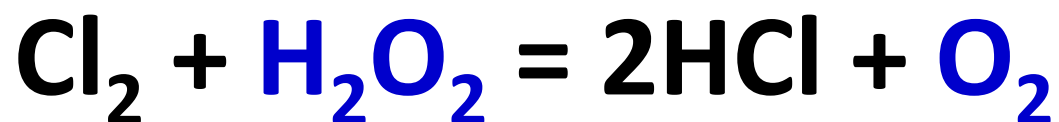
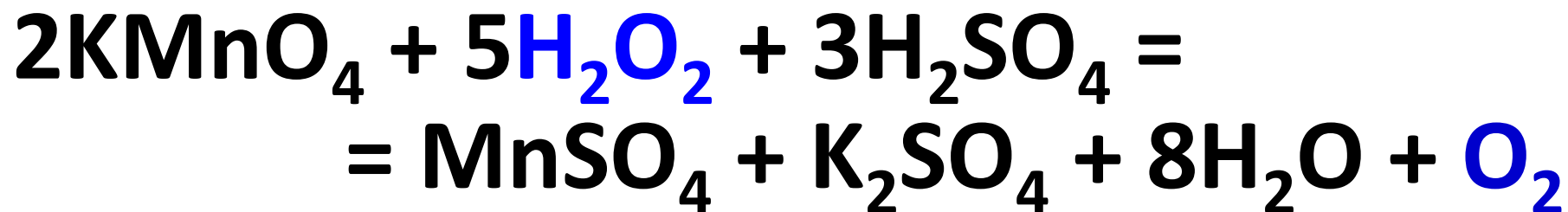
- Диспропорционирование:



Окислитель:



Восстановитель:



Применение

(как окислитель)

- O_2 - в металлургии при получении чугуна и стали; в медицине; в качестве окислителя при сжигании топлива (в т. ч. **жидкий** – ракетного)
- O_3 - для обработки питьевой воды, для отбеливания бумаги
- H_2O_2 - для отбеливания шелка, шерсти, меха, для протравливания семян, в медицине, в аналитической химии, в качестве окислителя в реактивных двигателях торпед
- Na_2O_2 - для регенерации воздуха в подводных лодках и на космических станциях
($Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + \frac{1}{2} O_2$)

S, Se, Te, Po

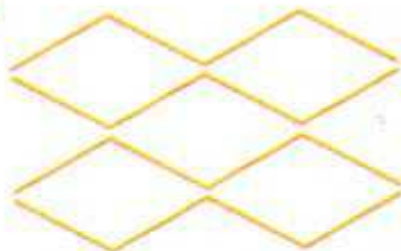
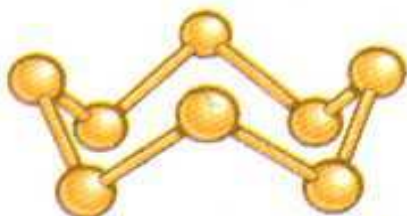
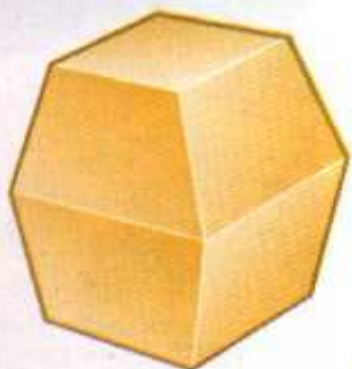
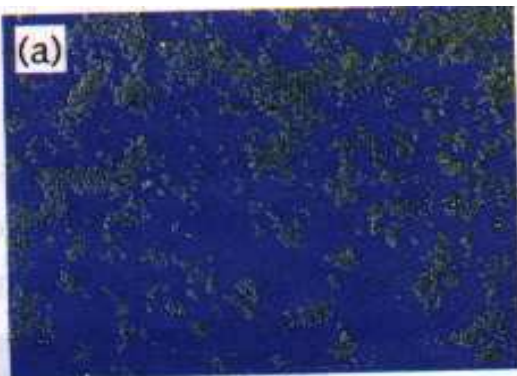
ПРИРОДНЫЕ РЕСУРСЫ

S - земной кларк 0,05%

Вулканическая сера



Самородная сера



S_8 - молекулы

α - сера

(ромбическая)

β - сера

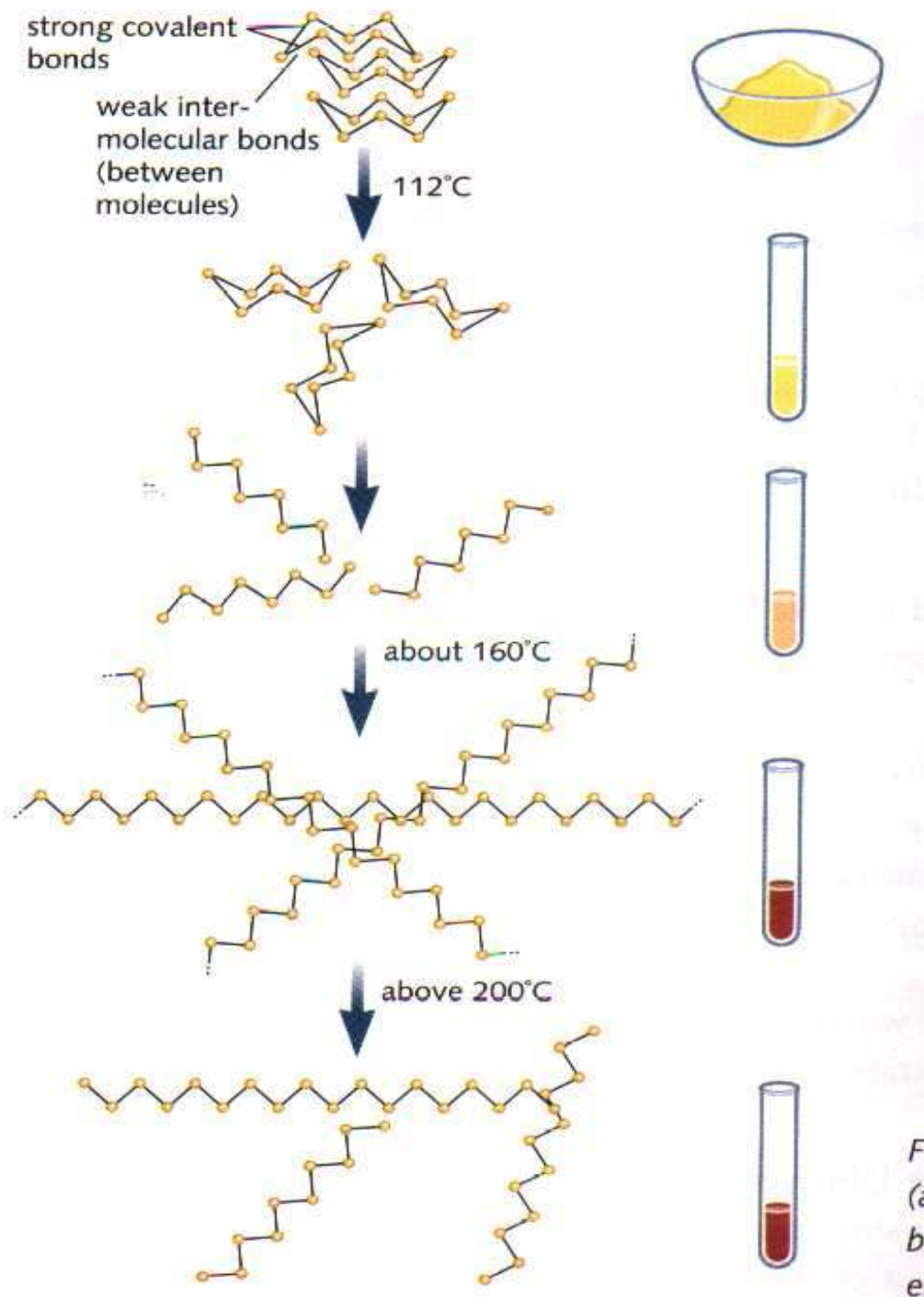
(моноклинная)

γ - сера

(неизвестная структура)

Физические свойства простых веществ

	S	Se	Te	Po
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	114	221	452	254
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	445	85	1087	962
ρ (г/см³)	2,07	4,79	6,24	9,32



В парах кипящей серы обнаружены

S_8 -, S_6 -, S_4 -
кольцевые, S_2 ,
имеющие разные цвета

- **Se** - по строению похож на серу (полупроводник, $\Delta E = 1,8$ эВ)
- **Te** - серебристо-белое металлоподобное кристаллическое в-во, но хрупкое, легко растирается в порошок, полупроводник, $\Delta E = 0,35$ эВ
- При высоких t° -рах – в виде Se_2 Te_2
- При низких t° -рах - в виде Э_4 , Э_6 , Э_8
- **Po** - мягкий металл серебристо-белого цвета с метал. проводимостью, $\Delta E = 0$
- В подгруппе – уменьшение ΔE , усиление металлических свойств

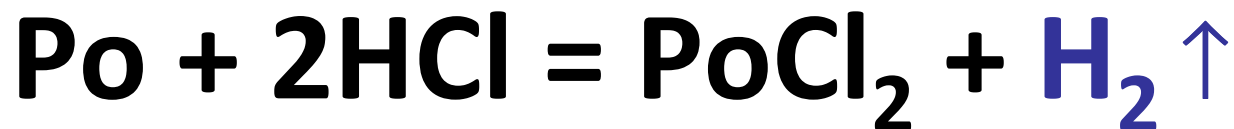
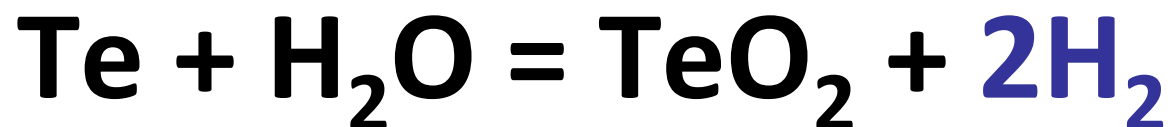
Химические свойства элементов

- Степени окисления в соединениях:

S	Se	Te	Po
-2	-2	-2	-2
0	0	0	0
+2	+2	+2	+2
+4	+4	+4	+4
+6	+6	+6	-

Хим. св-ва простых веществ

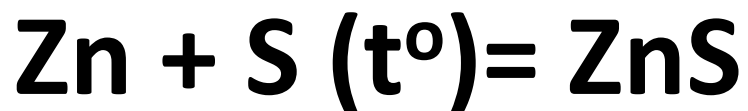
**S, Se, Te, Po – усиление
металлических свойств:**



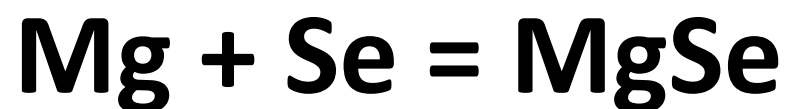
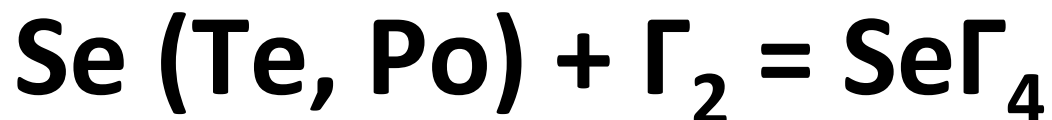
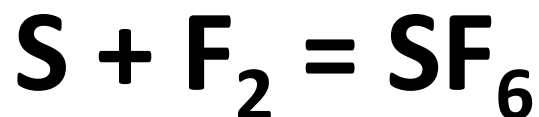
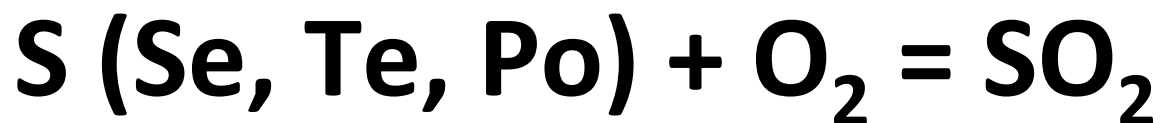


ОВ- двойственность

окислитель:



восстановитель:

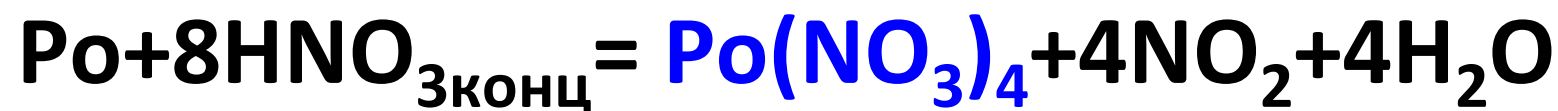
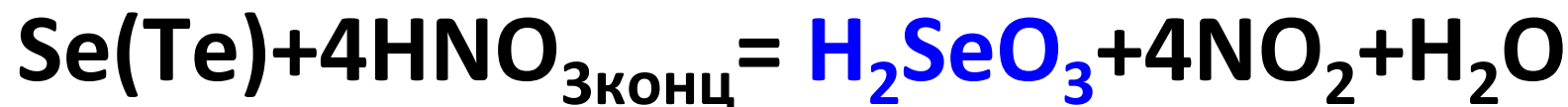


O - S - Se - Te - Po



восстановительная активность растёт

Переход неметалл → металл:



Диспропорционирование:



$$\Delta E = -0,18\text{В}$$



$$\Delta E = -0,45(-0,57)\text{В}$$

Степень окисления -2

Сульфиды - H_2S , Na_2S , CS_2

Селениды - H_2Se , Na_2Se , CSe_2

Теллуриды - H_2Te , Na_2Te , CTe_2

халькогениды

PoH_2 - очень неустойчив

Свойства H₂Э

- H₂S, H₂Se, H₂Te - газы с неприятным запахом, в воде слабые кислоты

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
E _{св} , кДж/моль	463	347	276	238
K _д	1.8·10 ⁻¹⁶	1·10 ⁻⁷	1.7·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³
E°(Э+2H ⁺ /H ₂ Э), В	1,23	0,14	-0,4	-0,74

Устойчивость молекул уменьшается

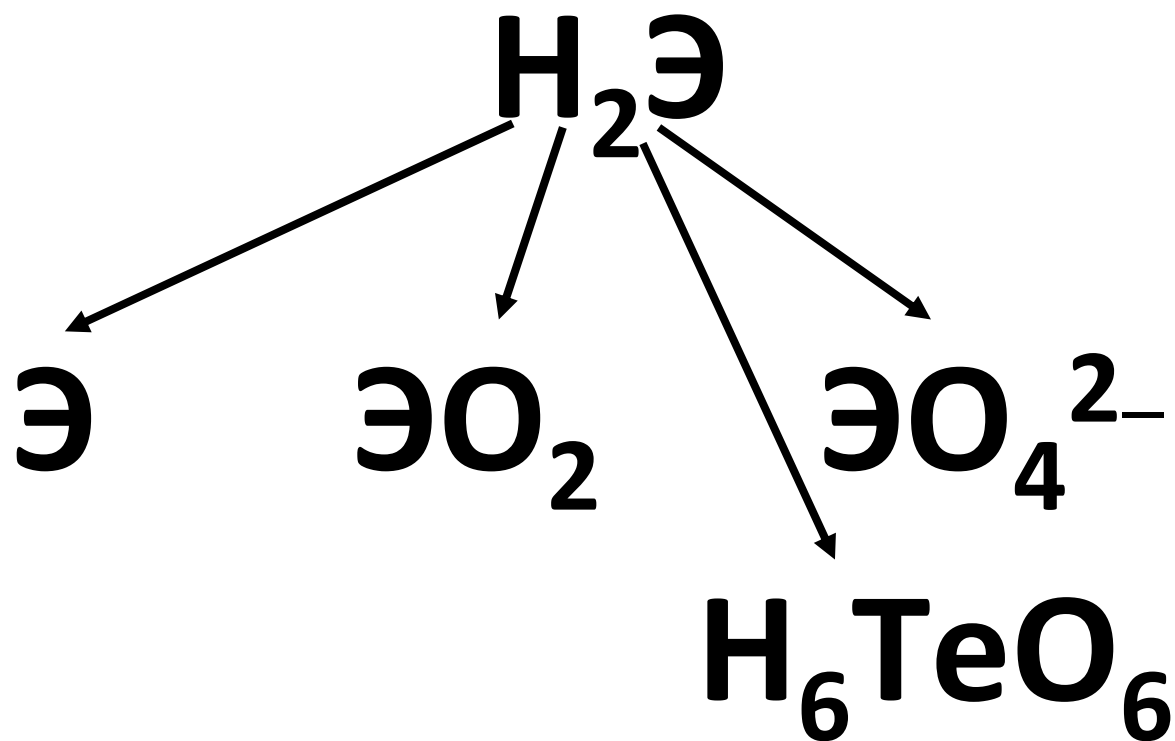
Сила к-т и восс-ная способность увелич.-ся



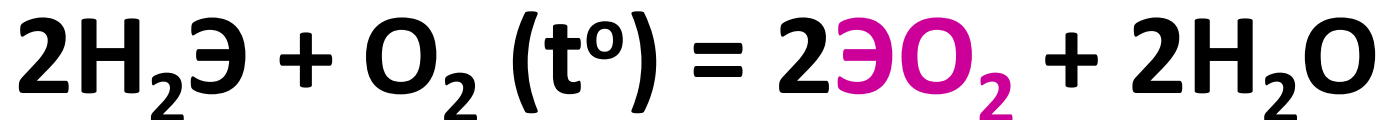
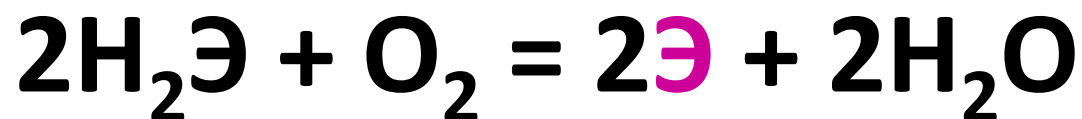
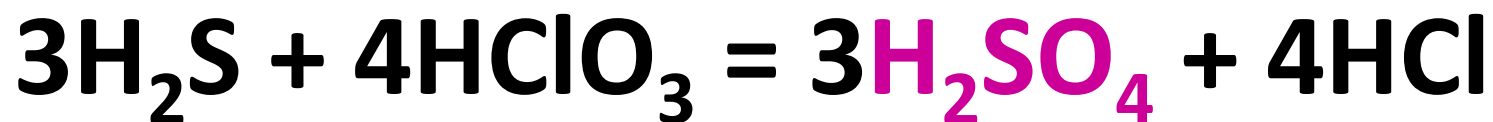
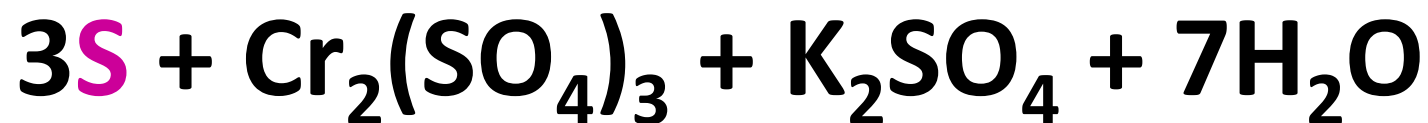
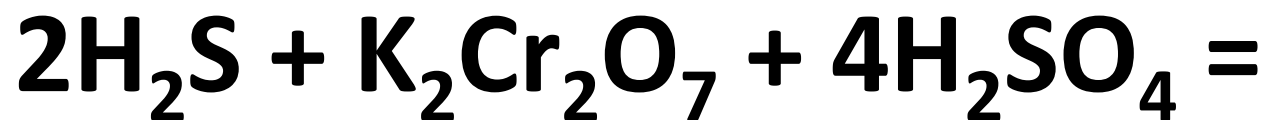
Кислотно-основные свойства сульфо- и оксо-соединений

Na	Mg	Al	Si	P	S
Na_2S	MgS	Al_2S_3	SiS_2	P_2S_5	-
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3
NaSH	$\text{Mg}(\text{SH})_2$	$\text{Al}(\text{SH})_3$	H_4SiS_4	H_3PS_4	-
NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4
основные	основные	амфотерные	амфотерные	кислотные	кислотные

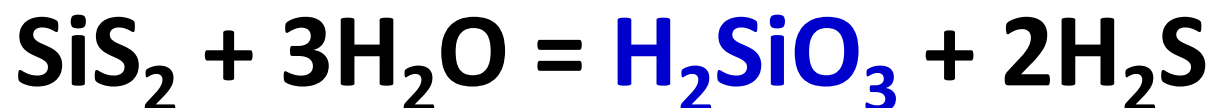
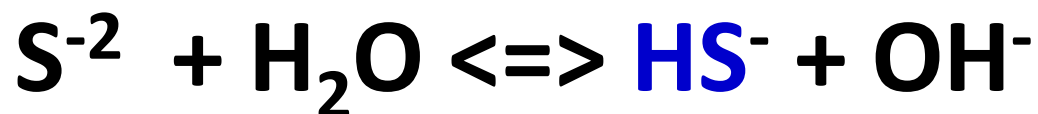
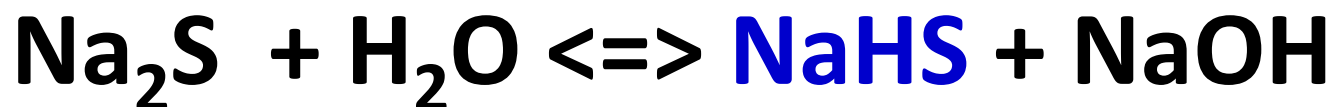
Пути окисления H_2S , H_2Se , H_2Te в зависимости от условий Э - S, Se, Te



Примеры ОВР



Примеры КОР и гидролиз сульфидов



сульфокарбонат натрия
(тиокарбонат натрия)



PbS

галенит

свинцовый

блеск

HgS

киноварь

FeS₂

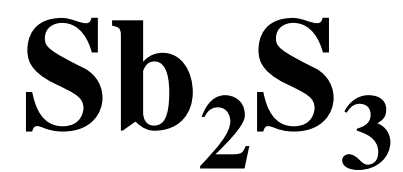
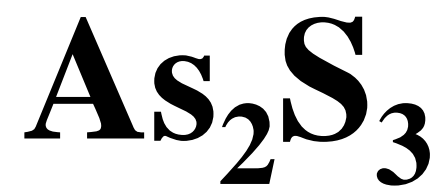
пирит

железный

колчедан

ZnS

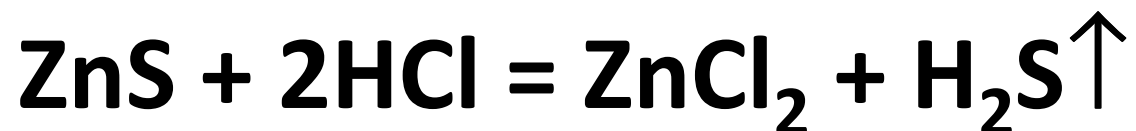
бленда



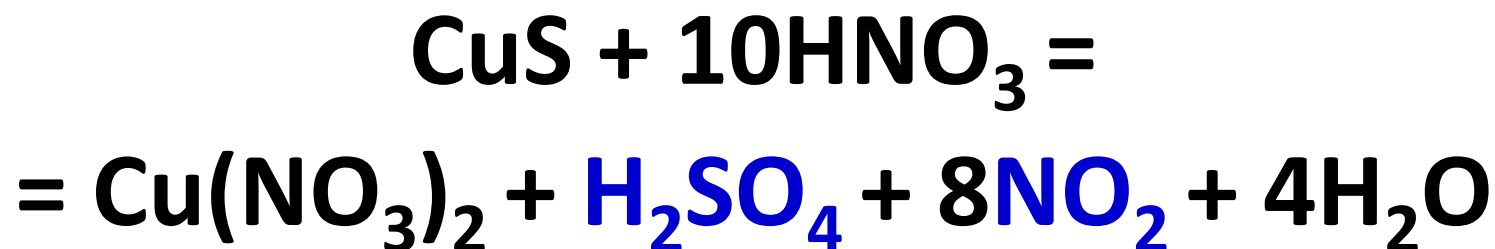
- В аналитической химии используют цветность и растворимость сульфидов, их делят по растворимости на 4 гр.:

1) растворимые в воде - Na_2S , K_2S , Li_2S , CaS , SrS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и др.

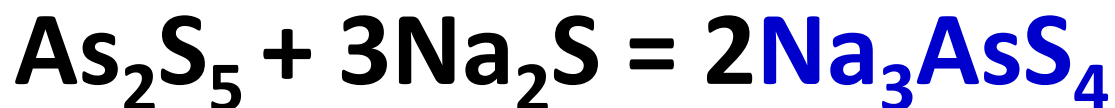
2) не раств-е в воде, но растворимые в кислотах-слабых окислителях (HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб.}}$) - ZnS , FeS , MnS , La_2S_3 и др.



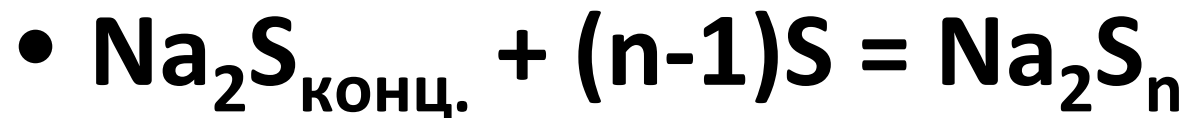
3) растворимые в кислотах-сильных ок-
лях (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$, $\text{HClO}_{4\text{конц.}}$) - PbS ,
 Cu_2S , CuS , Bi_2S_3 , Ag_2S , MoS_2



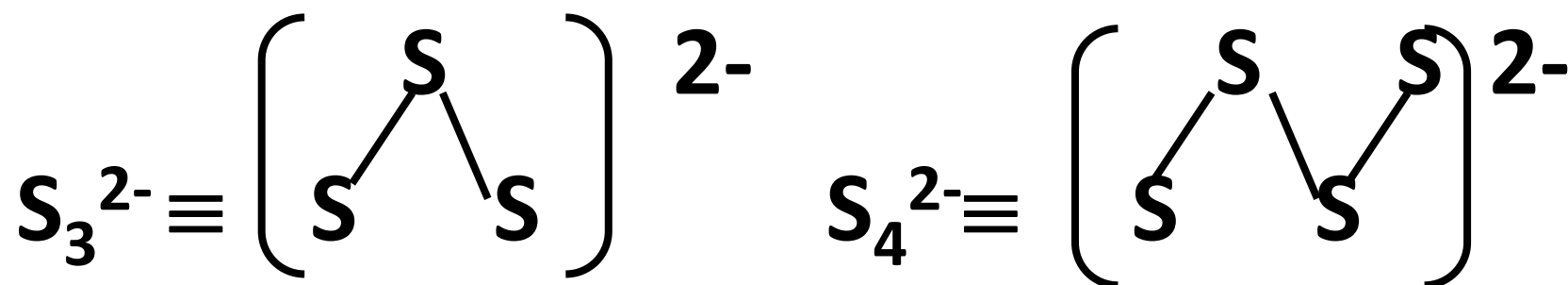
4) растворимые в растворах Na_2S , K_2S ,
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$: SnS_2 , GeS_2 , SiS_2 , CS_2 , Al_2S_3 ,
 As_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 -
сульфоангидриды



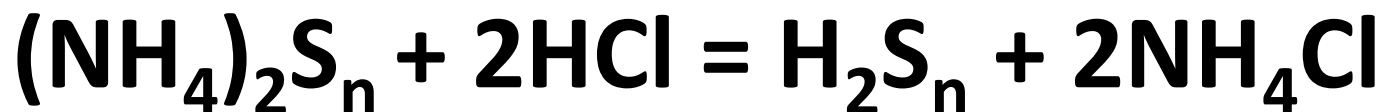
Персульфиды (Me_2S_n)



Строение персульфид ионов (S_3^{2-} , S_4^{2-}):



Окраска S_2^{2-} до S_9^{2-}



H_2S_n - персульфиды водорода (сульфаны)

H_2S_2 - персульфид водорода - аналог H_2O_2

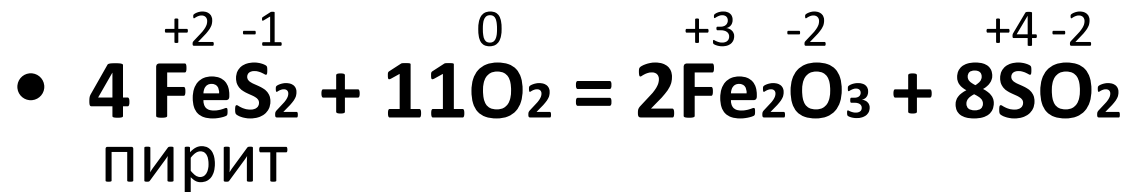
Свойства персульфидов

- **Сульфаны** – маслянистые жидкости, устойчивые только в кислой среде

- **Окислители:**



- **Восстановители:**

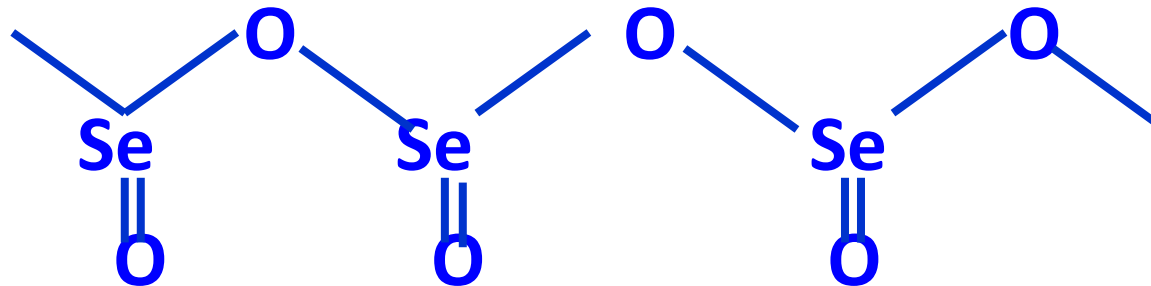


S, Se, Te, Po в с.о. +4

- ЭO_2 , ЭГ_4 , ЭОГ_2 , ЭO_3^{2-} , ЭГ_6^{2-} , ЭГ_5^-
- SO_2 - бесцветный газ,



- SeO_2 и TeO_2 - твердые белые вещества полимерного строения



- PoO_2 - желтое кристаллическое вещество, объёмный полимер (тип TiO_2)

Оксиды

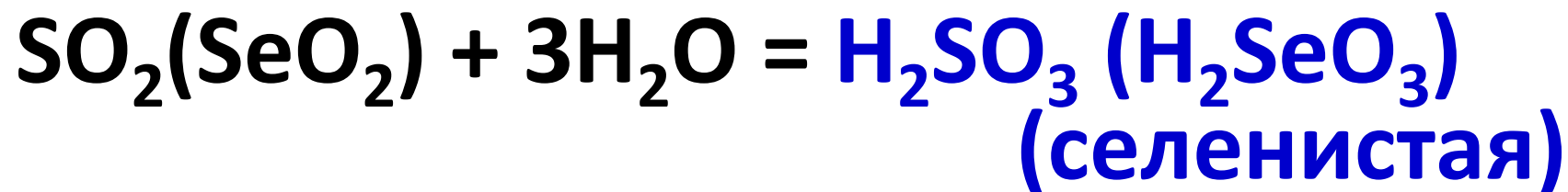


**Уменьш-ся раств-ть в воде, кислотные св-ва,
восстановительная активность**

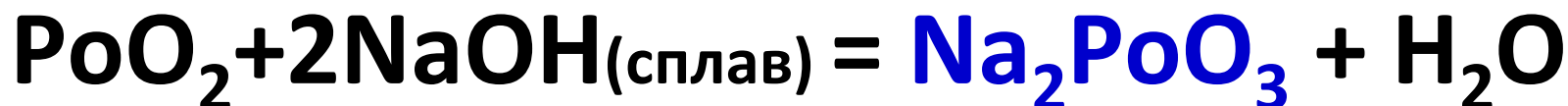
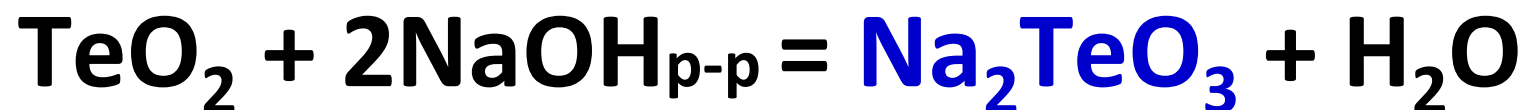
$t_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$ -75 возг.337 плав.733 разлаг.500

Ослабление кислотности – усиление

ОСНОВНОСТИ:



Для S, Se и Te



Гидролиз: $SF_4 + 3H_2O = H_2SO_3 + 4HF$

$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$

$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$

Комплексообразование:

$TeI_4 + 2KI = K_2[TeI_6]$

$PoCl_4 + 2KCl = K_2[PoCl_6]$

ОВР: SO_2 (SO_3^{2-})- более **вос-ль**, чем ок-ль

SeO_2 (SeO_3^{2-}) - более **ок-ль**, чем вос-ль

$SO_2 + SeO_2 = Se + 2SO_3$

вос-ль **ок-ль**

$SO_2 + H_2S = S + H_2O$ - **ок-ль**

$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ - **вос-ль**

S, Se, Te, Po в с.о. +6

$sp^2 + \pi \rightarrow sp^3$, *кисл. св-а, полимериз*

- SO_3 - триоксид серы, серный газ, серный ангидрид, легко полимеризуется (молекулы \rightarrow нити)
- SeO_3 - белое твердое в-во
- TeO_3 - желтое твердое в-во
- Молекулярные (газы, жидкости в н.у.)
- SF_6 - гексафторид серы
- SOF_4 - оксотетрафторид серы
- SO_2X_2 - диоксодигалогениды

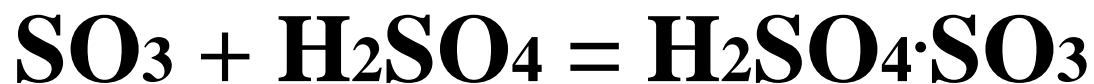
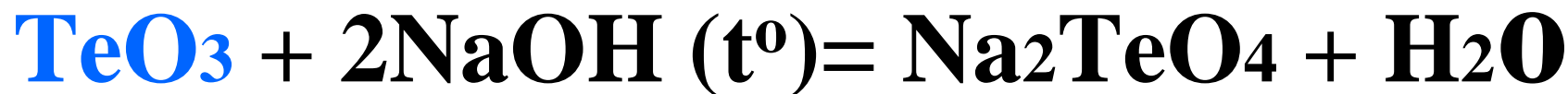
Химические свойства оксидов

Ослабление кислотности:

SO₃, SeO₃, TeO₃ - кислотные оксиды



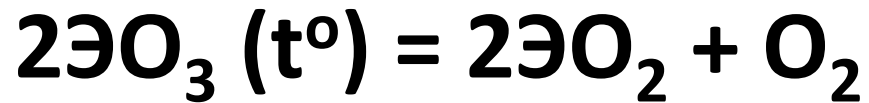
$$\Delta H^\circ = -130 \text{ кДж/моль}$$



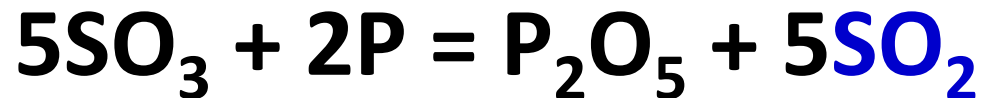
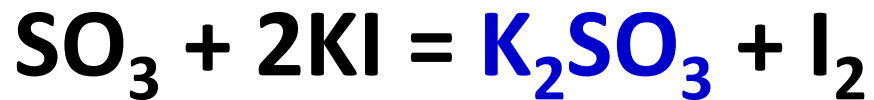
ОВР

ЭO_3 - сильные окислители:

Внутримолекулярное окисление:



Межмолекулярное окисление:



**Окислительная способность в общем
возрастает от S(+6) до Te(+6):**

Для S и Se: $\text{ЭO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ / \text{H}_2\text{ЭO}_3$; $E^0 = 0,22; 1,15$;

$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 4\text{H}^+ / \text{TeO}_2$; $E^0 = 1,02 \text{ В}$

Изменение силы кислот для Э(+4)

	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
K_d	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$



кислотные свойства ум-ся

Э(6+) дают более сильные КИСЛОТЫ



Жидкость



крист. в-во



слабая к-та(ж)



оч.слабая

крист. в-во

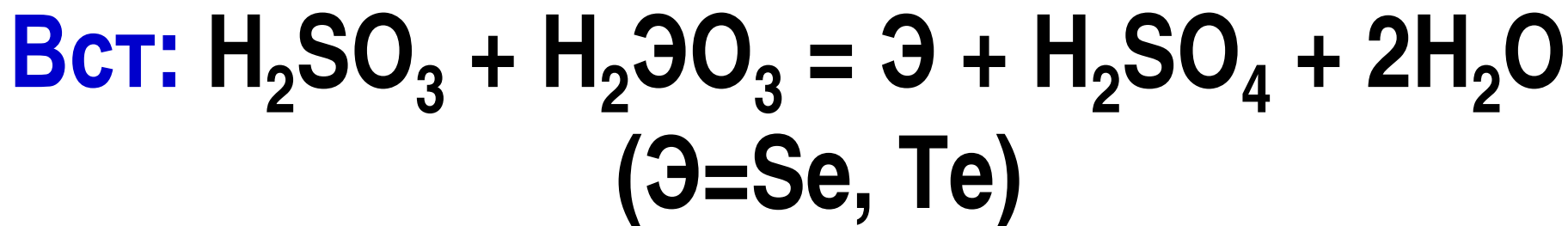
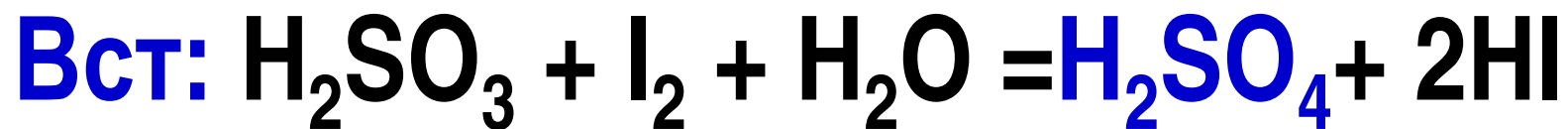
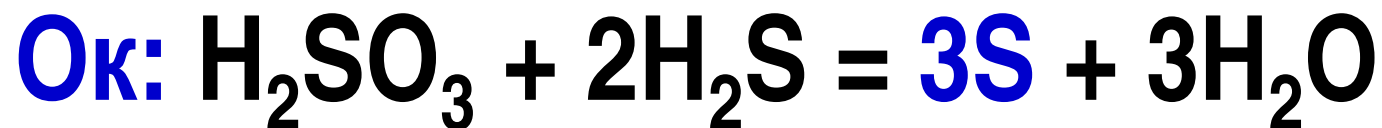


Уменьшение силы кислот,
рост окислительной активности

Обугливание сахара серной кислотой



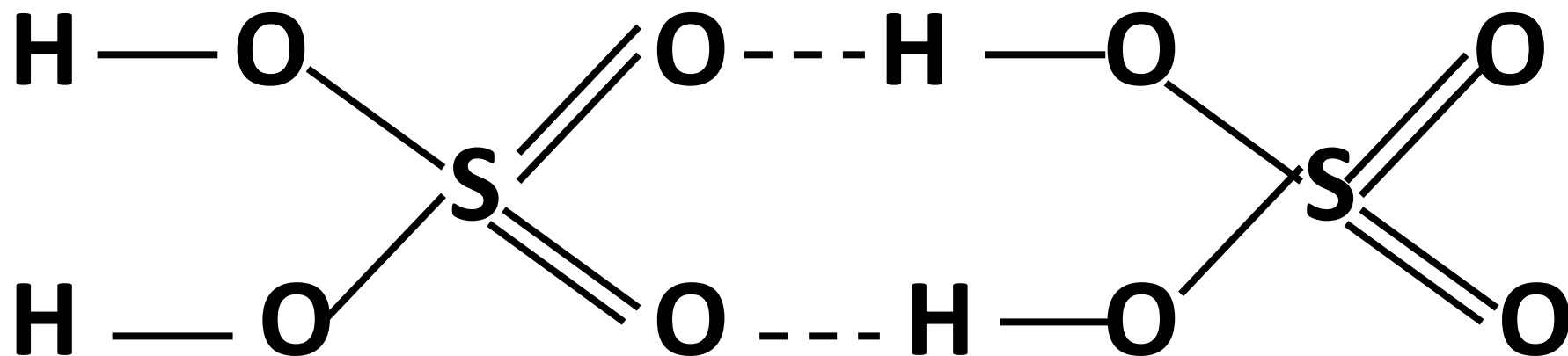
ОВР оксо-кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_3$



Окислительная способность

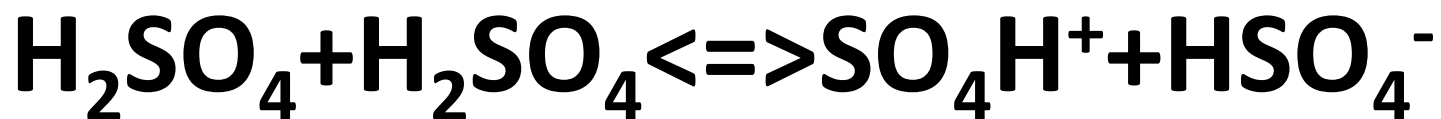
~ возрастает

$E^0 (\text{H}_2\text{ЭO}_3 / \text{Э}) = 0,45; 0,74; 0,59 \text{ В}$

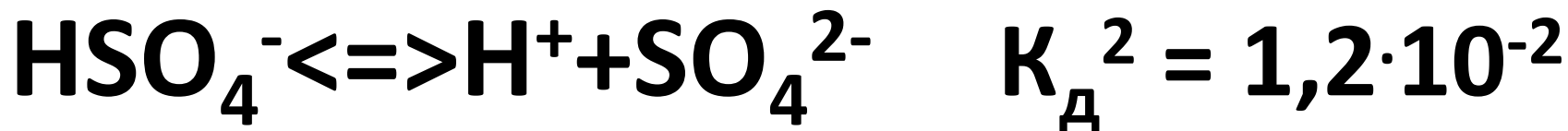


H_2SO_4 - ионизирующий растворитель;

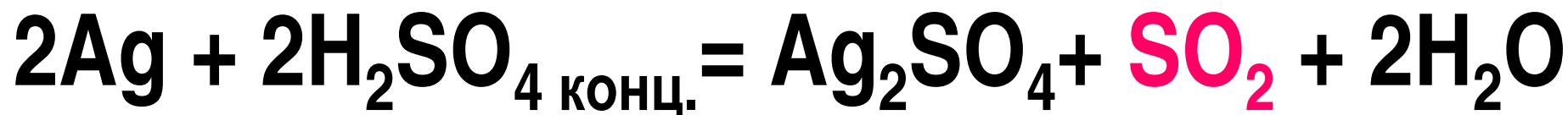
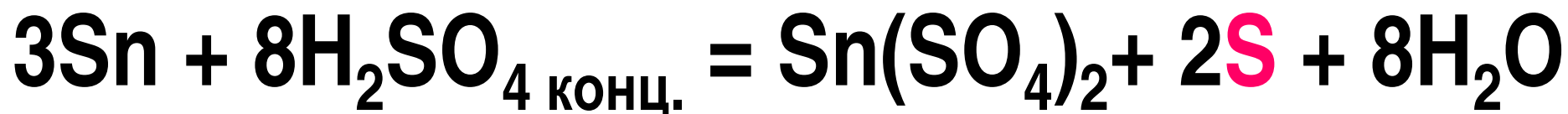
Самоионизация:



В водном растворе:

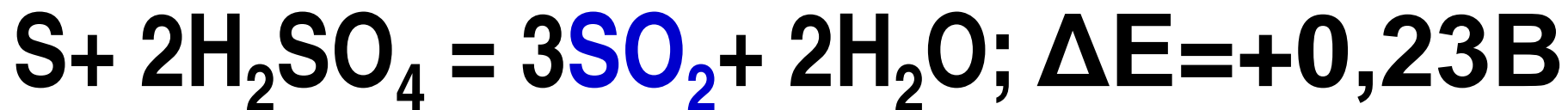
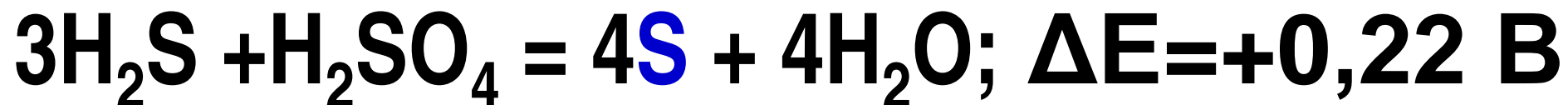


ОВР оксо-кислот $\text{H}_2\text{ЭО}_4$





Контрдиспропорционирование:





Сульфиты и сульфаты - соли

- Это бесцветные или окрашенные кристаллические вещества (окраска – от катиона!)
- Многие **сульфиты нерастворимы** в воде (растворимы сульфиты щел.металлов и гидросульфиты)
- **Сульфаты хорошо растворимы** в воде (исключение сульфаты Ca, Sr, Ba, Pb, Ag)

Кристаллогидраты-

- Аквакомплексы: $[\text{Э}_m \text{L}_n (\text{H}_2\text{O})_k]^q$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - глауберова соль
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - гипс
- $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - алебастр
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - горькая соль
- $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - железный купорос
- $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - кобальтовый купорос
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - медный купорос

Химические свойства сульфитов и сульфатов

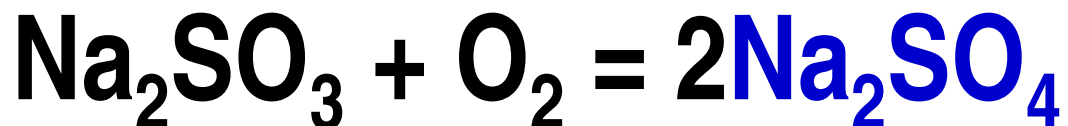
Гидролиз:



Вытеснение (обмен):



Окисление сульфитов:

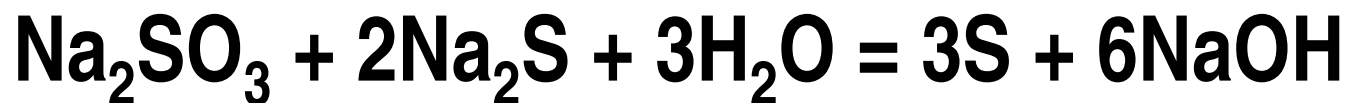


(Расставить с.о.)

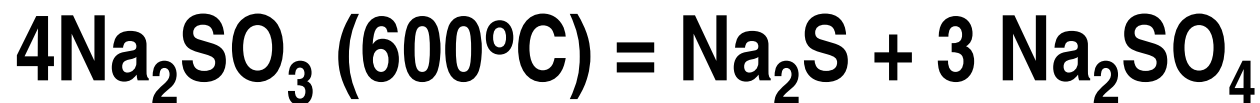
Окисление:



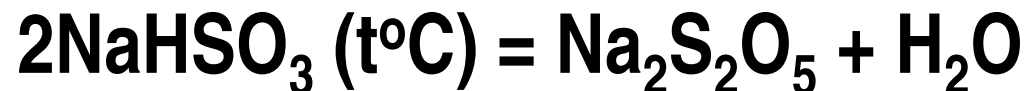
Контрдиспропорционирование:



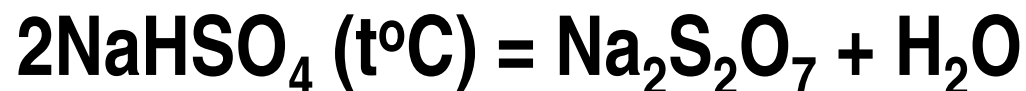
Диспропорционирование:



Дегидратация-конденсация:

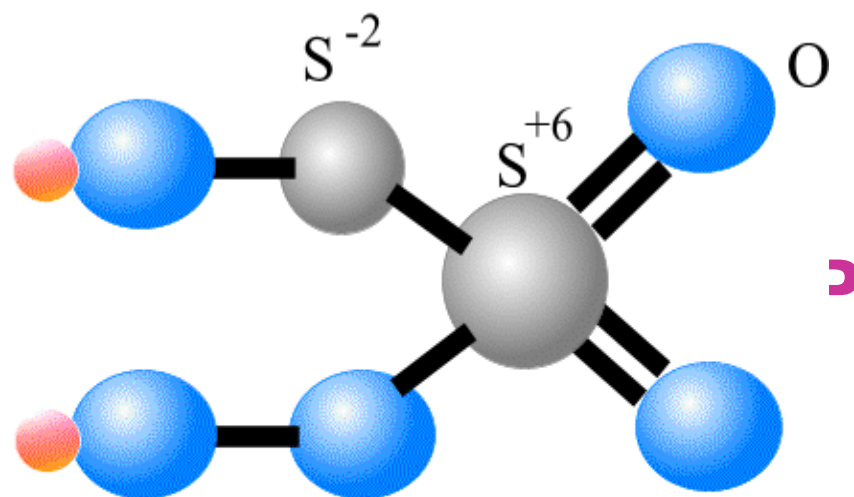
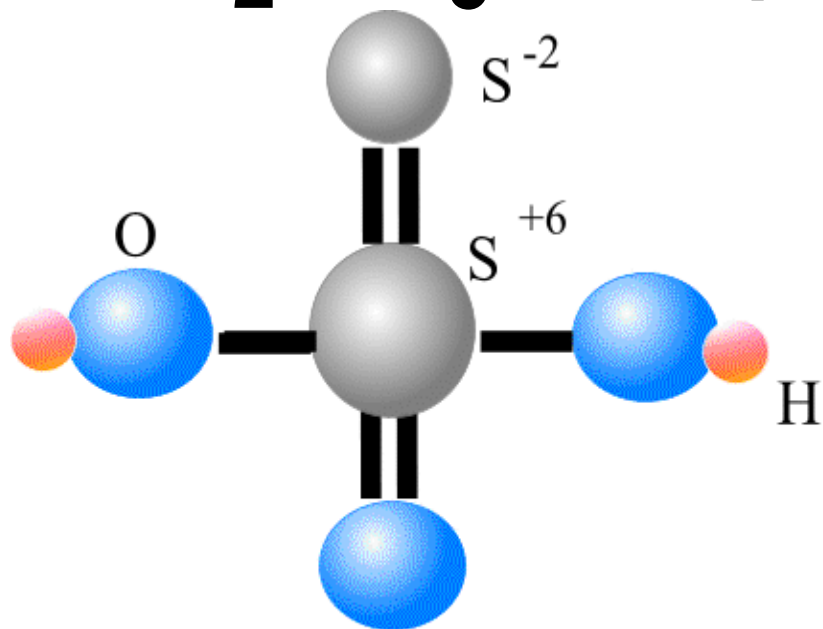


дисульфит



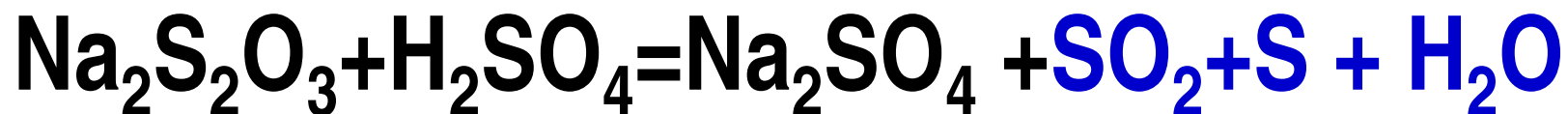
дисульфат

Образование сложных (замещённых) соединений и их св-ва



Две возможные структуры тиосернистой (H_2SSO_3) кислоты

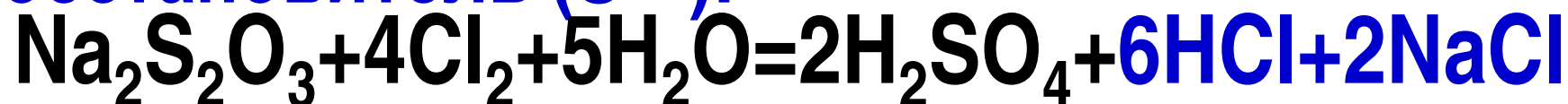
Тиосерная к-та неустойчива:



Окисление и димеризация тиосульфата:



Восстановитель (S^{2-}):

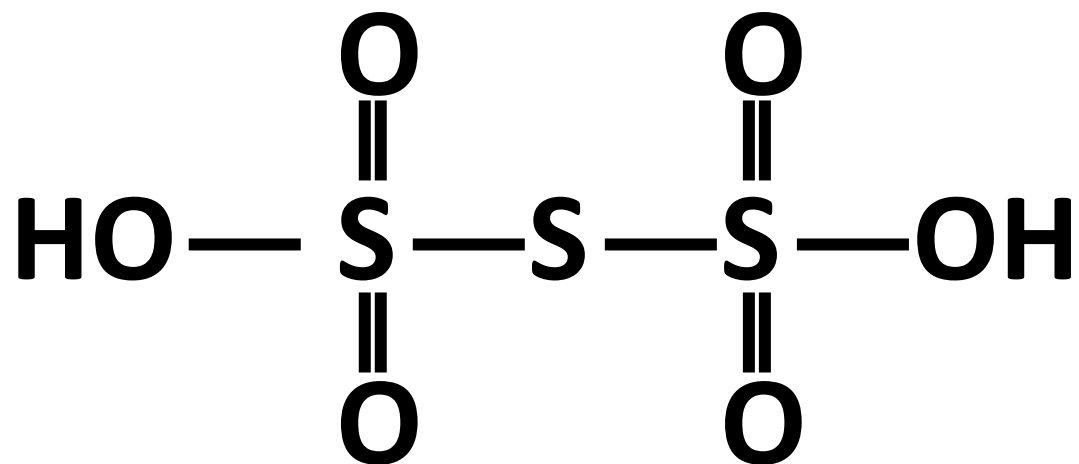


Лиганд в к.с. (комплексобразование):



**Полиотионовые
(полисульфоновые)
кислоты $H_2S_nO_6$ ($n > 2$)**

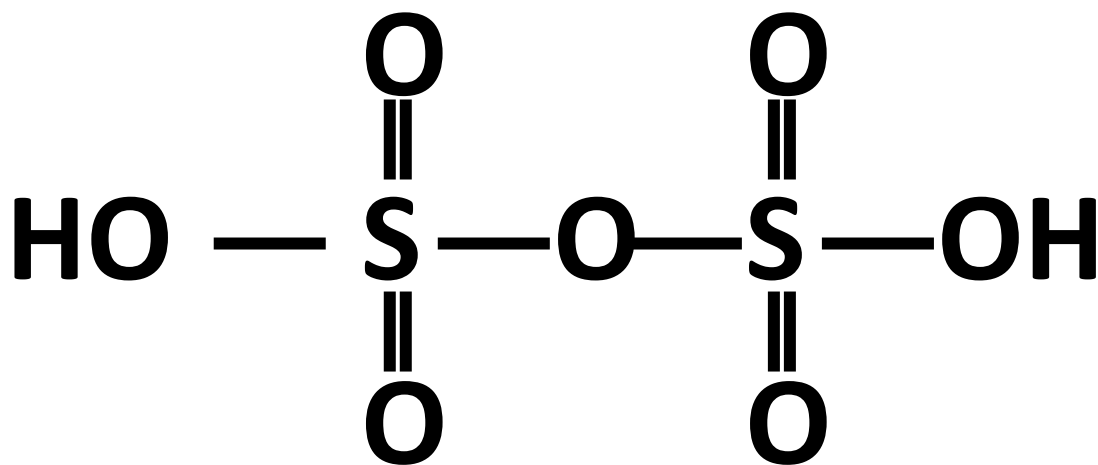
$H_2S_3O_6$ - трисульфоновая к-та



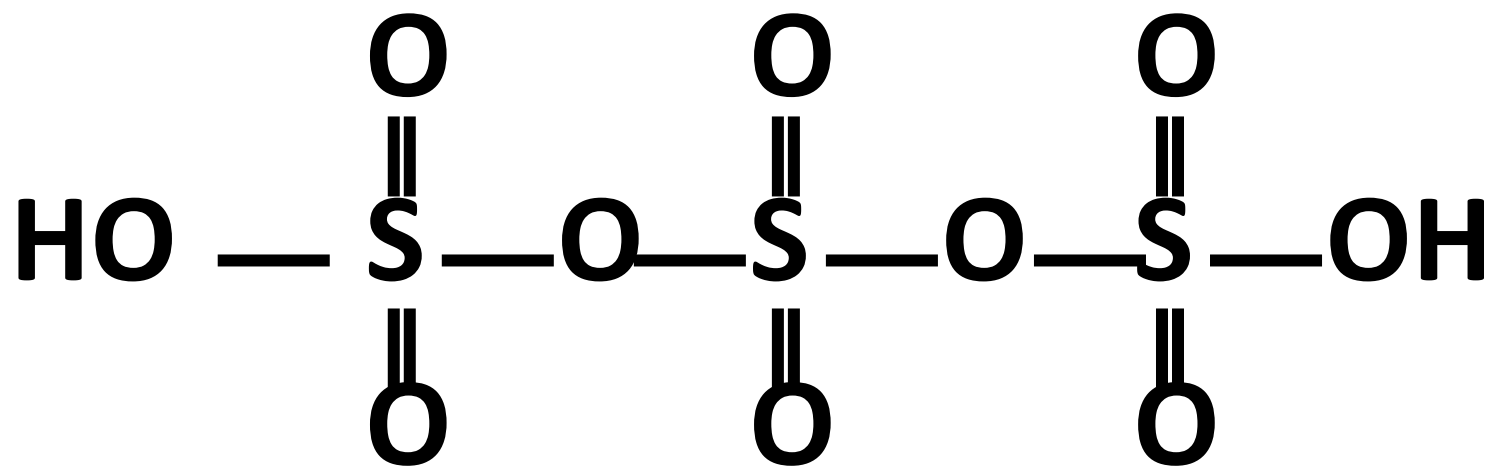
Полисерные кислоты



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - двусерная (пиросерная)

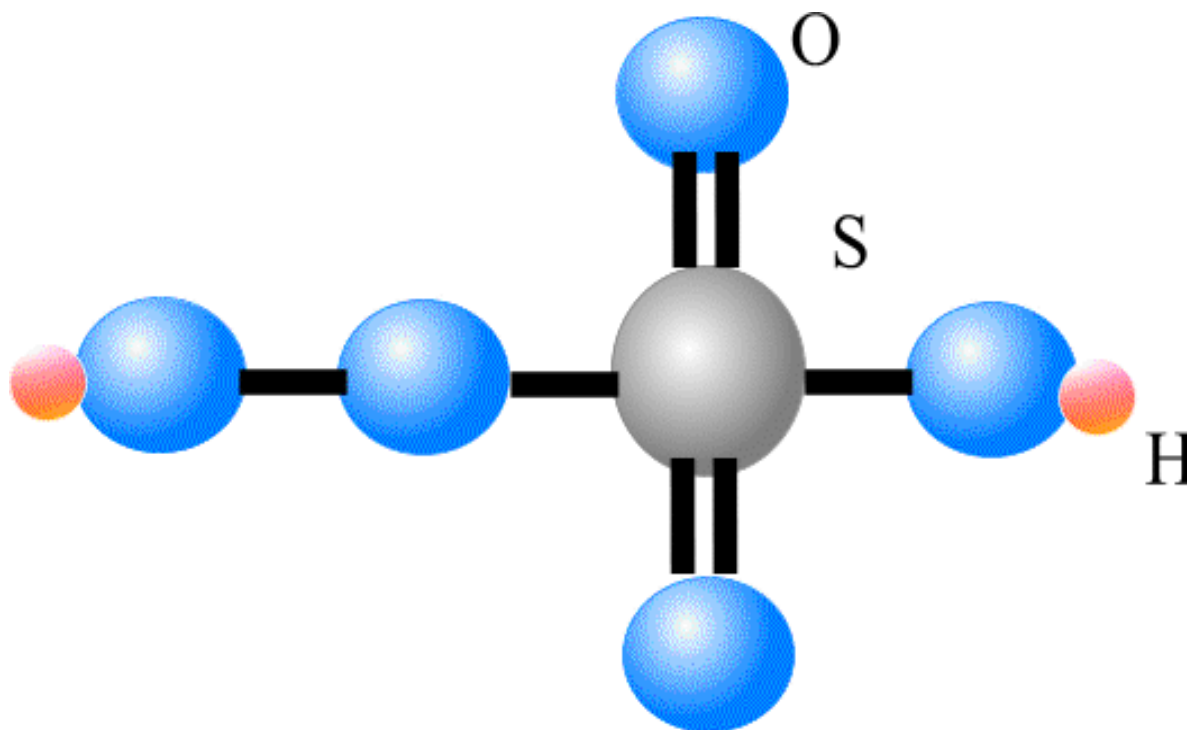


$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ - трисерная к-та



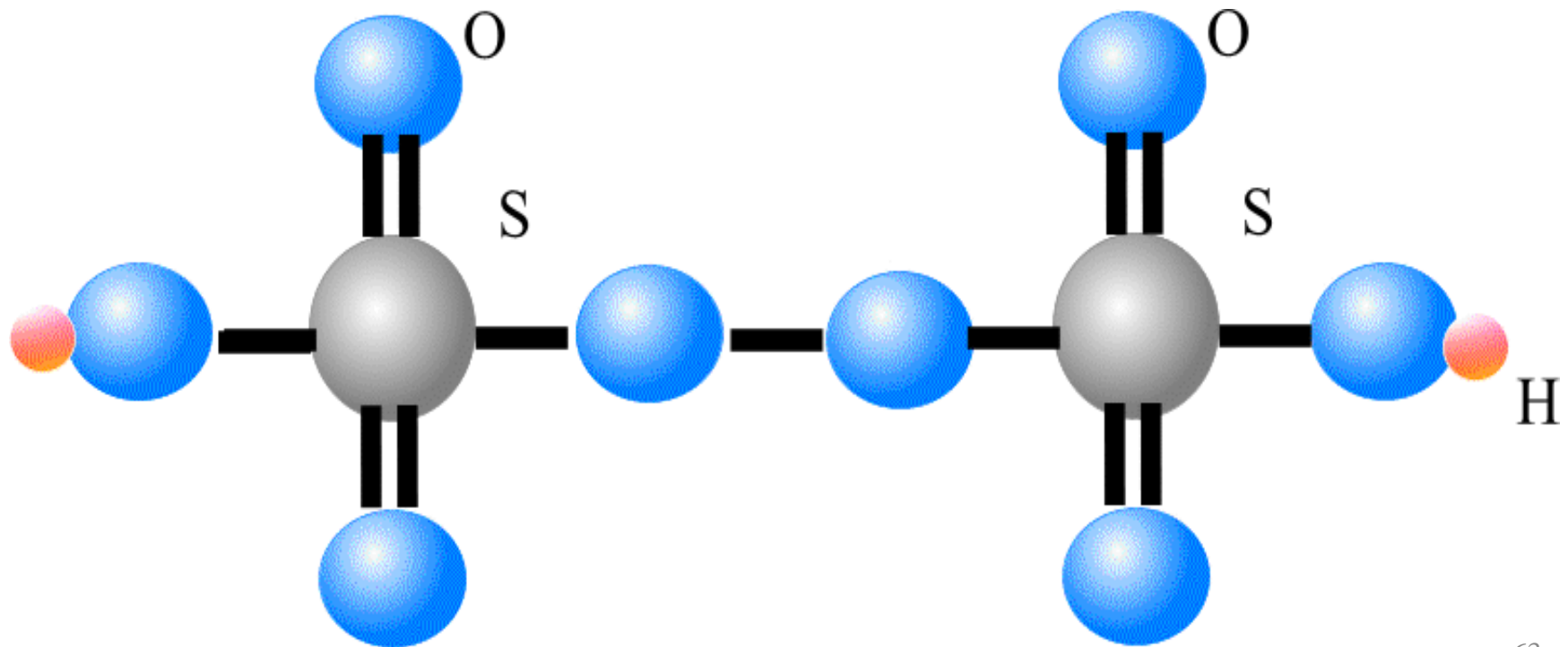
Пероксокислоты

- H_2SO_5 - пероксомоносерная (мононадсерная, кислота Каро)



Пероксокислоты

- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - пероксодисерная
(двунадсерная)



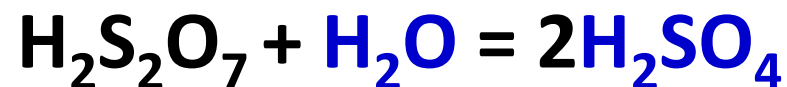
Получение сложных кислот

- Полимеризация $S - O - S$
(присоединение):
- $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$
- $H_2SO_4 + 2SO_3 = H_2S_3O_{10}$
- Замещение O^{2-} на O_2^{2-}
- $H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2SO_5 + H_2O$
- $H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$
- $H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Электролиз}} H_2S_2O_8$
($2HSO_4^- - 2e = H_2S_2O_8$)

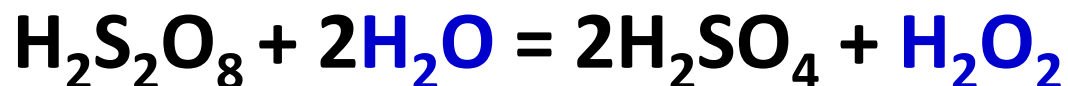
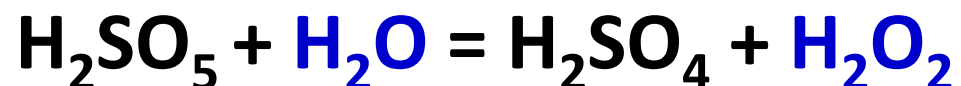
Химические свойства СЛОЖНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Определяются особенностями состава (замещ. группы и др.)

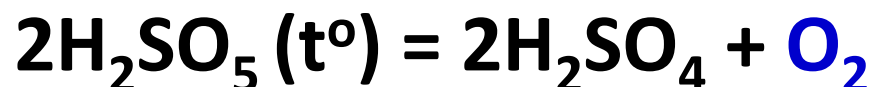
Гидратация-деполимеризация:



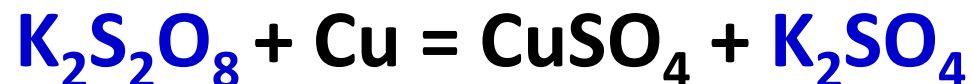
Вытеснение:



Разложение (ОВР):



ОВР:



Применение

- H_2SO_4 - важнейший продукт химической промышленности, ее используют:
 - в производстве HCl , CH_3COOH ,....
 - фосфорных **удобрений**,
 - **взрывчатых** веществ,
 - органических **красителей**,
 - **лекарственных** препаратов,
 - для **очистки** нефтепродуктов,
 - в гидрометаллургии,
 - органическом синтезе

- NaHSO_3 , NH_4HSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ - в целлюлозной промышленности
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - фотографии, в аналитической химии
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - удобрение
- Na_2SO_4 - в стекольной, бумажной, мыловаренной промышленности
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - для осветления воды
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - для борьбы с вредителями с/х