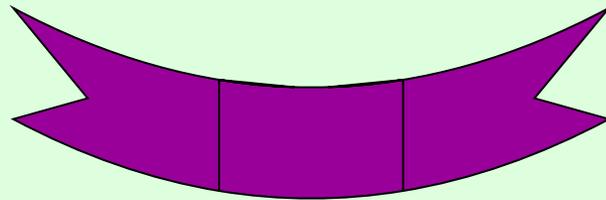


ЛЕКЦИЯ 2

р-Элементы VI группы

O, S, Se, Te, Po



Халькогены

(относящиеся к медным рудам)

Общая характеристика

	O	S	Se	Te	Po
Валентные эл-ны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
$r_a, \text{нм}$	0,066	0,102	0,116	0,135	0,170
$I_{\text{ион.}}, \text{эВ}$	13,6	10,4	7,75	9,01	8,43
χ	3,5	2,5	2,4	2,1	1,76
$t_{\text{пл.}}, \text{°C}$	-218	119	220	452	254
$\varphi^\circ, \text{В (Э/Э}^{2-}\text{)}$	-	-0,48	-0,92	-1,14	-1,1
Кларк, масс. %	55	0,03	10^{-5}	10^{-7}	10^{-15}

НЕМЕТАЛЛЫ металлоид
 п/п, $\Delta E = 1,8; 0,35 \text{ эВ}$ 2

Характерные степени окисления

O -2, -1, -1/2, -1/3, +1, +2

S -2, -1, +2, +4, +6

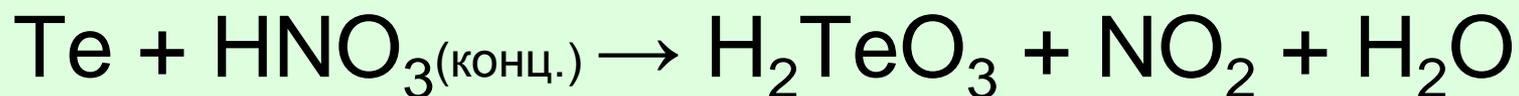
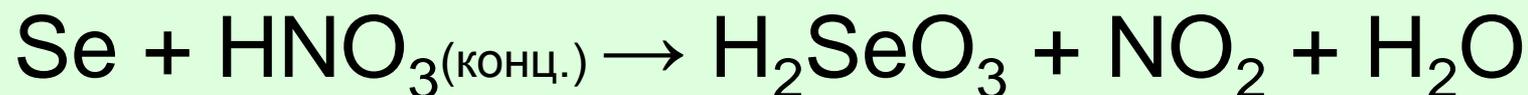
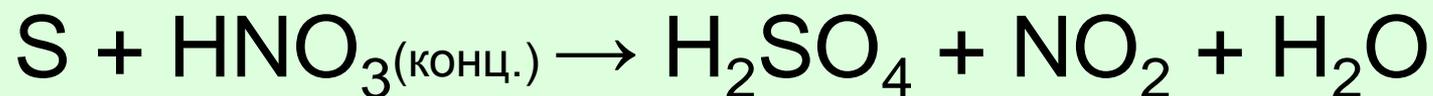
Se, Te -2, +2, +4, +6

Po +2, +4, +6

Устойчивые степени окисления

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

Характерные степени ОКИСЛЕНИЯ



Кислород и его соединения

Природные ресурсы

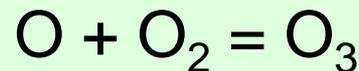
Изотопы:

^{16}O (99,78%), ^{17}O , ^{18}O

Аллотропные модификации:

O_2 и O_3

Образование озона ($h = 22\text{км}$):

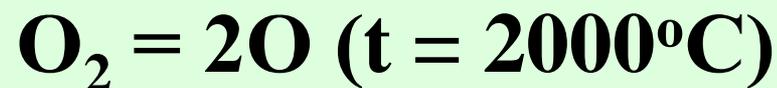


- Самый распространенный элемент в природе
- В земной коре - 47% (песок, SiO_2 , глина, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, горные породы, вода)
- Воздух - 21% O_2

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

Молекула O_2 парамагнитна (МО)

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



O_2 - сильный окислитель, но при высоких t

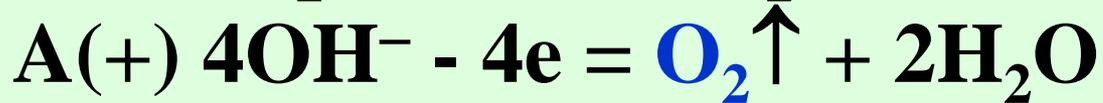
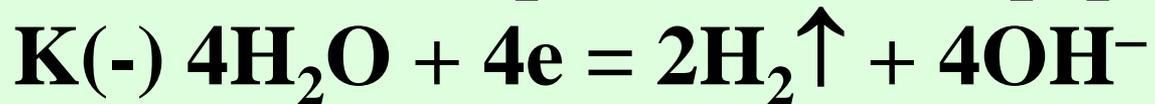


Получение

- **В промышленности:**

1) ректификация жидкого воздуха

2) электролиз воды (р-р NaOH, р-р соли)



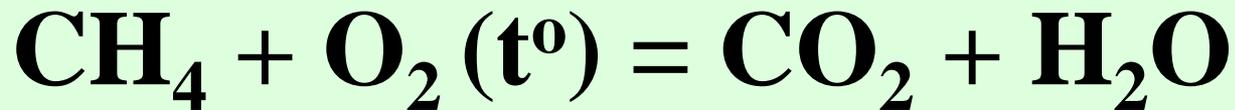
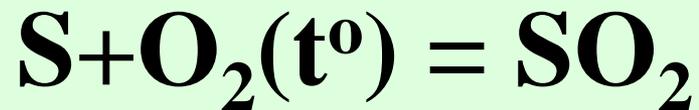
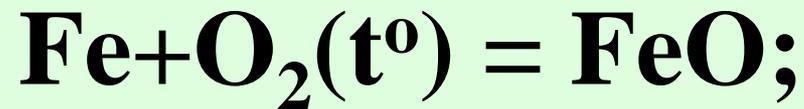
- **В лаборатории:**



Химические свойства O_2

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

O₂ - окислитель



O₂ - восстановитель



Другие свойства – самостоятельно!

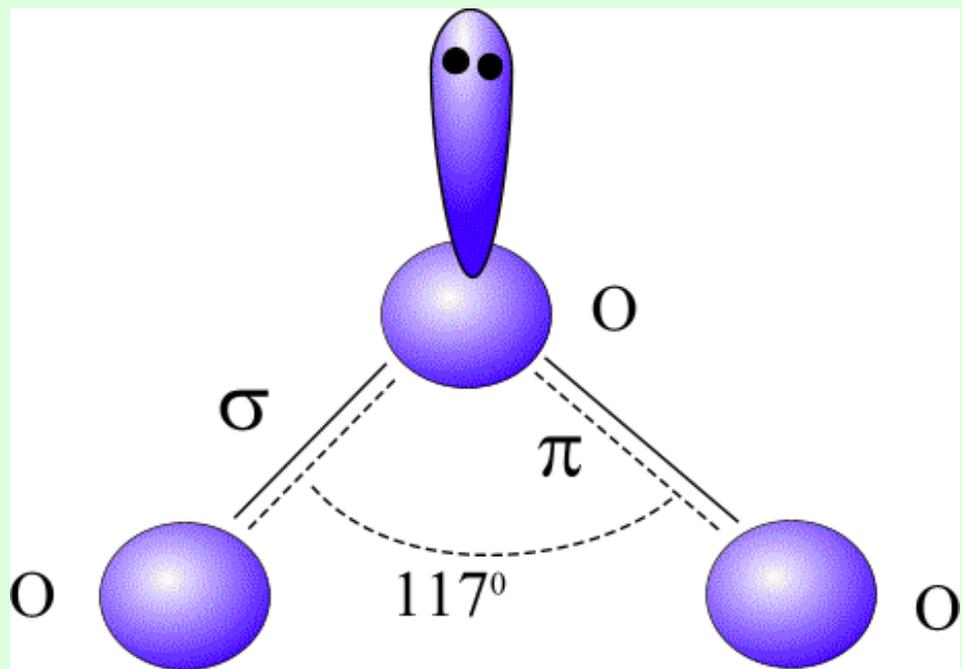
Озон O_3

Газ с резким свежим запахом

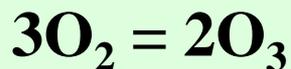
В жидкой фазе - темно-синего цвета с $t_{\text{кип}} = -112^\circ\text{C}$

O_3 – диамагнетик

$\mu = 0,4 \text{ D}$ (полярная молекула, В-д-В дисперсионные и ориентационные силы)



Эндотермичная молекула



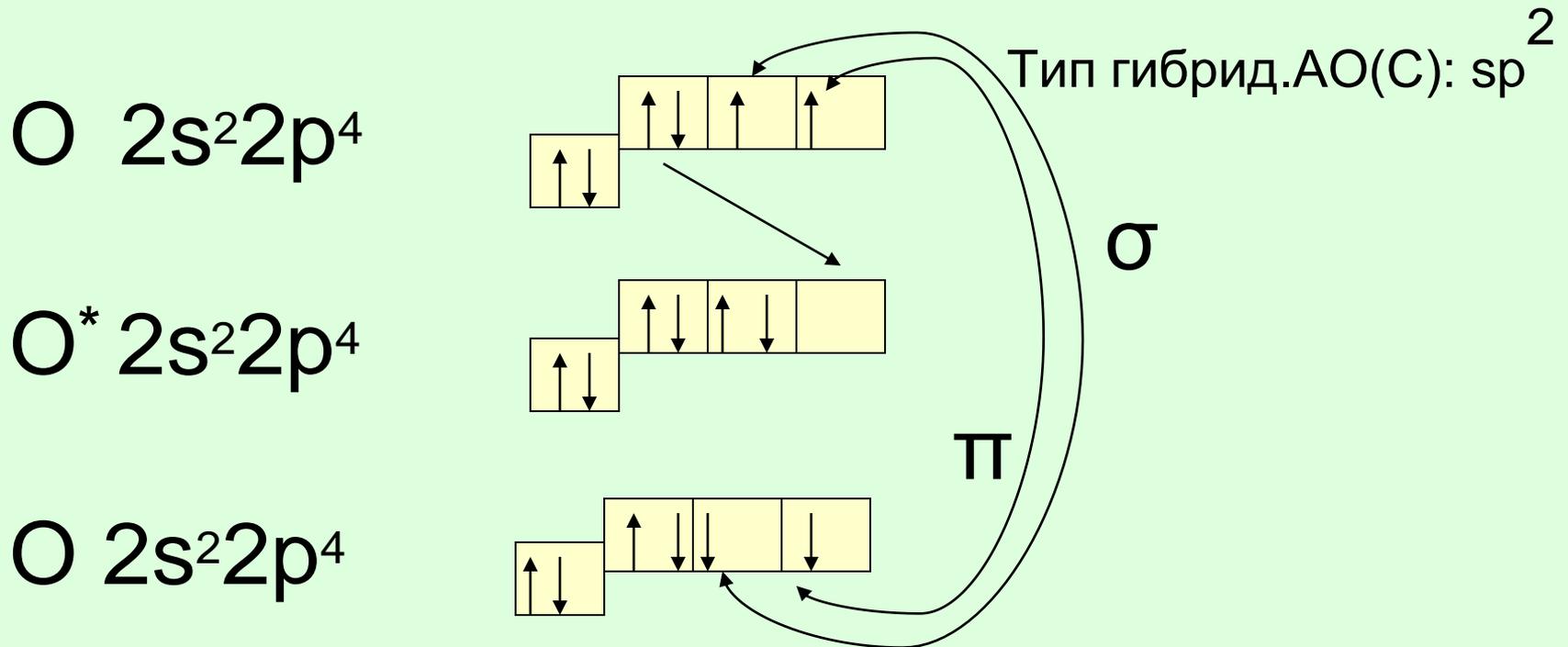
$$\Delta H^\circ = +285 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^\circ = +162.7 \text{ кДж}$$

(распадается!)

Строение O₃

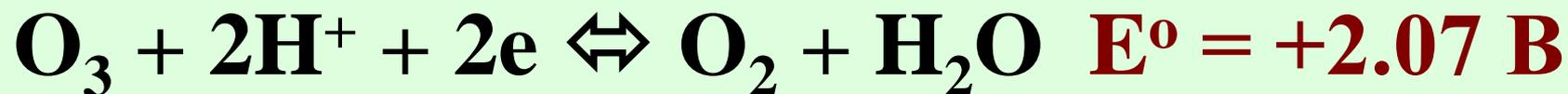
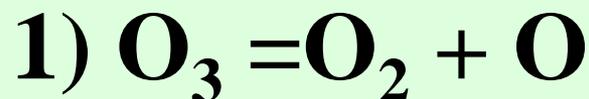
Схема ВС:



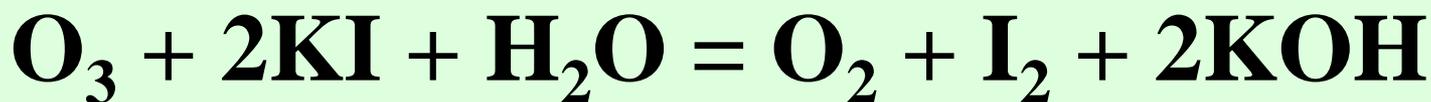
- O_3 - сильнейший окислитель**



2 стадии:



Качественная реакция на O_3 :



Соединения кислорода

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)
3. **Надпероксиды (O_2^{-})** (KO_2 , RbO_2 , CsO_2)
4. **Озониды (O_3^{-})** (KO_3 , RbO_3 , CsO_3)
5. **Соединения оксигенила O_2^{+}**

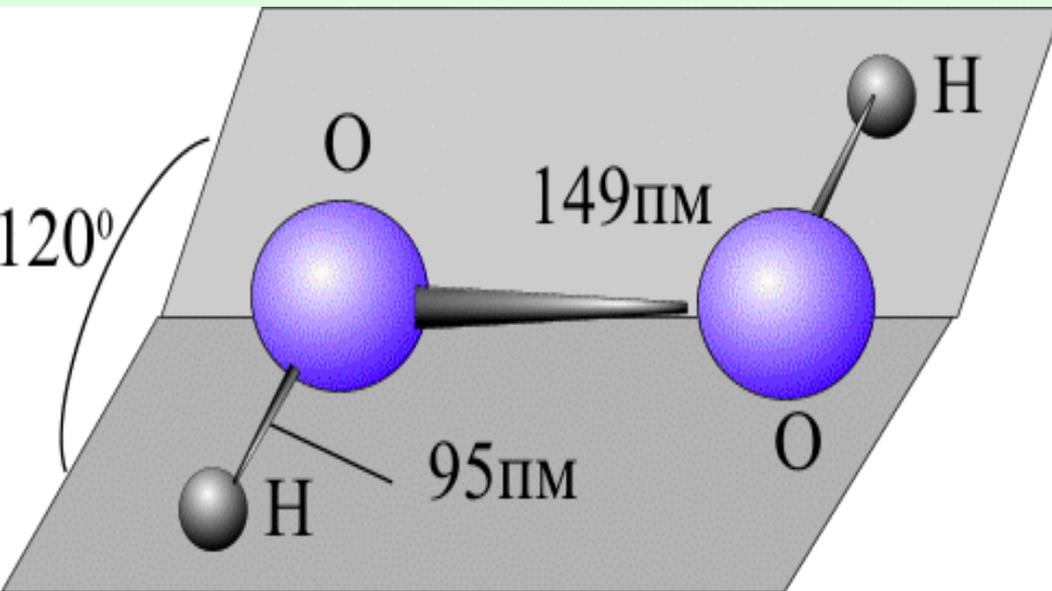
$O_2^{+}[PtF_6]$ — основа синтеза соединений благородных газов

$Xe[PtF_6]$

Пероксид водорода (H_2O_2)

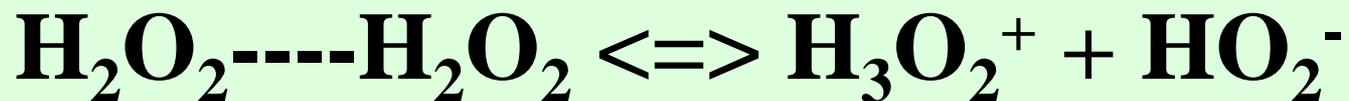
Стехиом. валентность = 1

Электронная вал-ть = 2 (—O—O—)



Молекула сильно полярна из-за несимметричного распределения связей Н—О

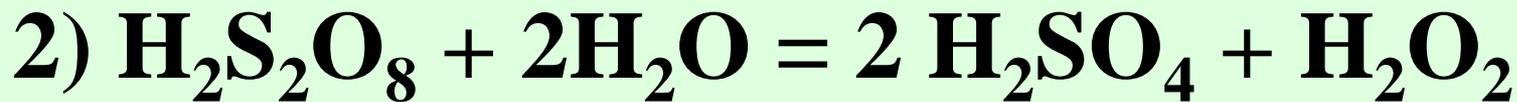
- H_2O_2 – вязкая бледно-голубая жидкость с $t_{\text{кип}} = +150^\circ\text{C}$ (из-за Н-связи между молекулами)
- H_2O_2 хороший ионизирующий растворитель



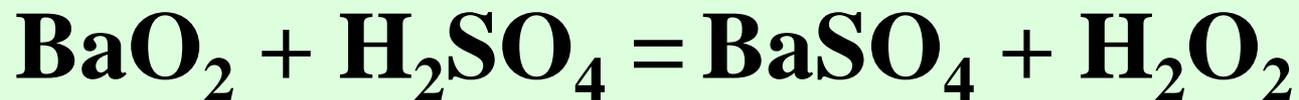
- с водой смешивается в любых соотношениях с образованием Н-связей
- диссоциирует как слабая кислота
$$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^- \quad K_{\text{д}} = 2 \cdot 10^{-12}$$
- Конц. раствор H_2O_2 - 30%

Получение H_2O_2

- **В промышленности** в две стадии:



- **В лаборатории:**



Red-Ox свойства H_2O_2

- 3 типа ОВР возможны в водных растворах:

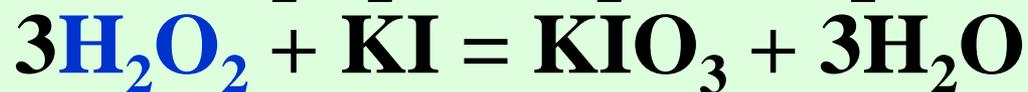


- Red-Ox потенциалы для полуреакций:

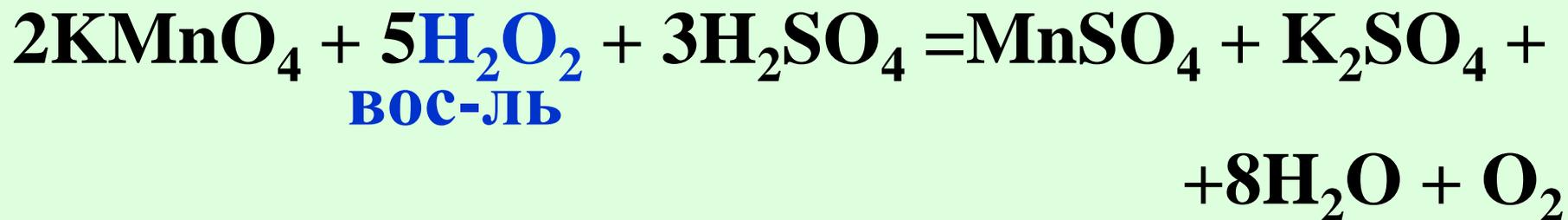


Примеры

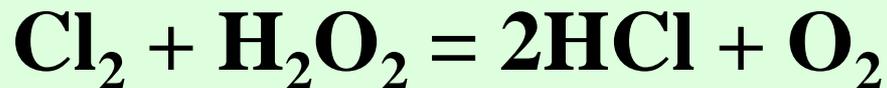
- Ок-ные св-ва сильнее, чем вос-е



ОК-ЛЬ



ВОС-ЛЬ

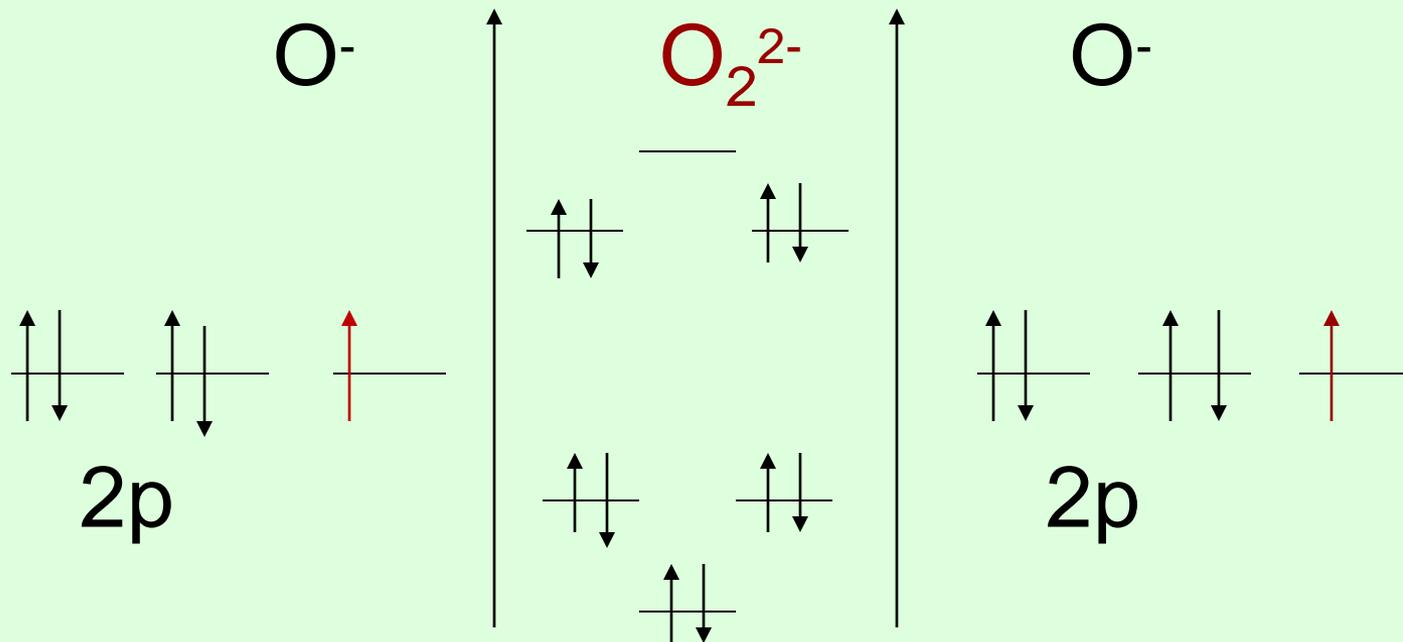


Пероксиды

$[\text{O}_2^{2-}]$ - пероксидный мостик $[-\text{O}-\text{O}-]$

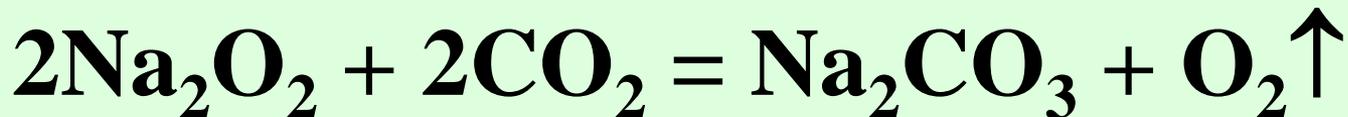
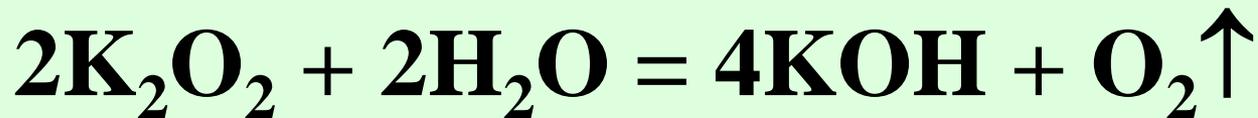
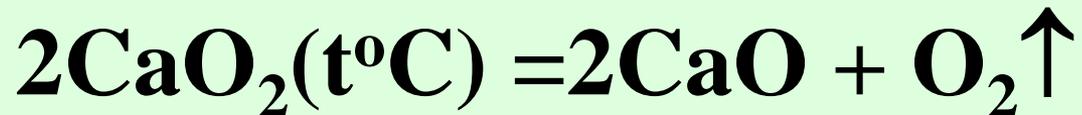
Строение

Метод МО:



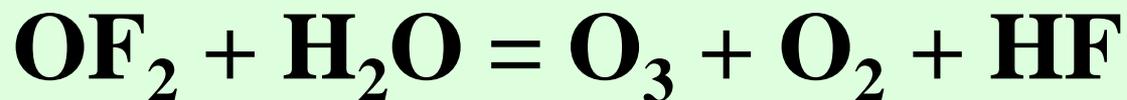
Пероксиды металлов

- Это соединяет катионов щел. и щ-з. металлов с пероксид-анионом O_2^{2-}



Кислород в с.о. +2, +1

- O_2F_2 и OF_2 сильнейшие ок-ли и фторирующие агенты



- Получены и другие соединения: O_3F_2 , O_4F_2 , O_5F_2 , O_6F_2

Применение

- O_2 - в металлургии, в медицине, в качестве окислителя ракетного топлива
- 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

S, Se, Te, Po

ПРИРОДНЫЕ РЕСУРСЫ

S - земной кларк 0,05%

Вулканическая сера



Самородная сера



S_8 - молекулы

α - сера

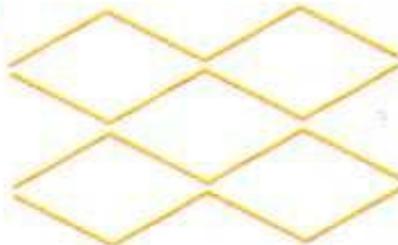
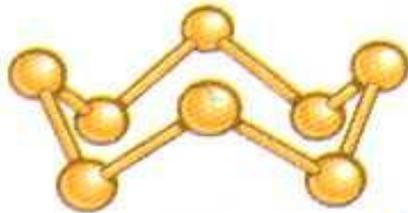
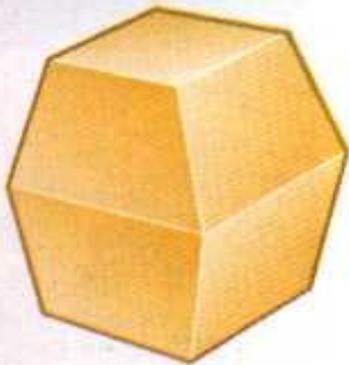
(ромбическая)

β - сера

(моноклинная)

γ - сера

(неизвестная структура)



Сульфаты:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -мирабилит

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - гипс

- **Сульфиды:**

PbS - галенит,

ZnS - сфалерит,

CuS - ковелин,

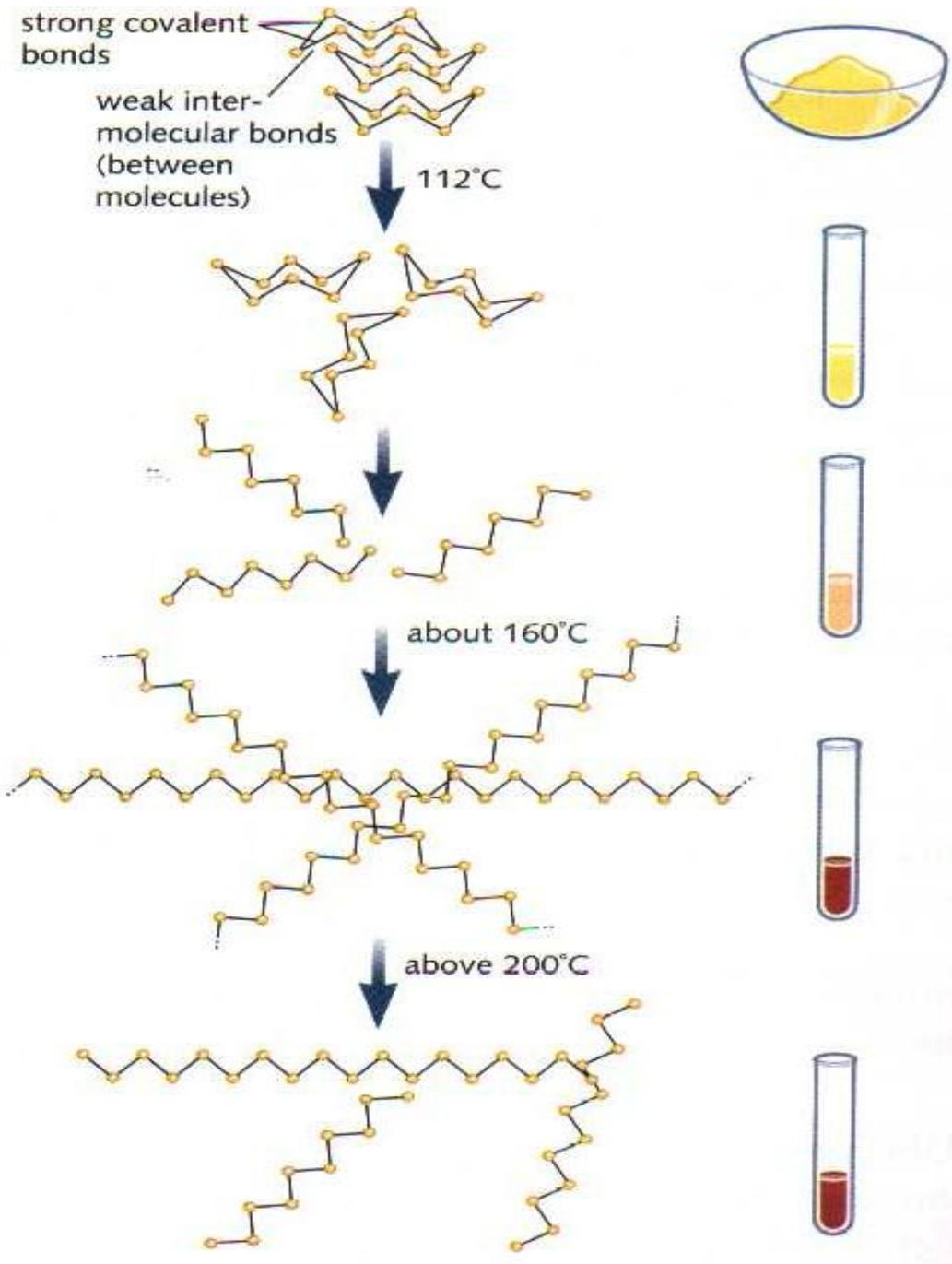
Cu_2S - халькозин,

H_2S - газ

- **Se и Te** - редкие рассеянные элементы, сопутствуют сульфидам

Физические свойства

	S	Se	Te	Po
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	114	221	452	254
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	445	685	1087	962
ρ (г/см³)	2,07	4,79	6,24	9,32



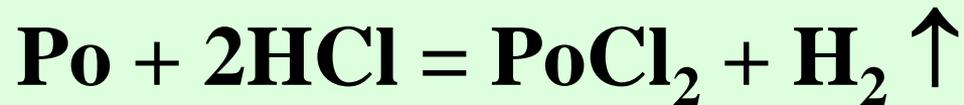
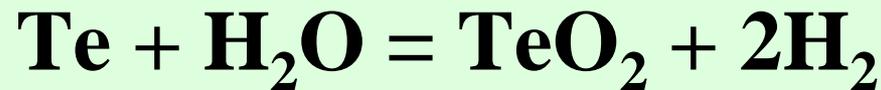
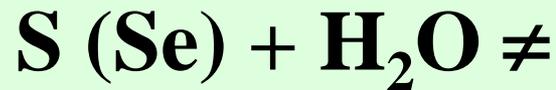
В парах кипящей серы обнаружены S_8 S_6 S_4 S_2 , имеющие разные цвета

- **Se** - по строению похож на серу (п/п св-ва)
- **Te** - серебристо-белое металлоподобное кристаллич. в-во, хрупкий, легко растирается в порошок (п/п)
- При высоких t° Se_2 , Te_2
- При низких t° $Э_4$, $Э_6$, $Э_8$
- **Po** - мягкий металл серебристо-белого цвета с металлич. проводимостью

Простые вещества

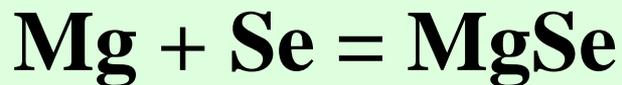
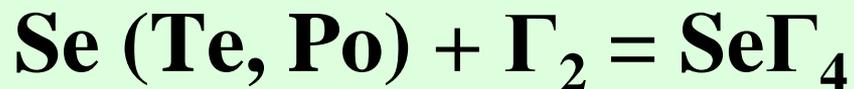
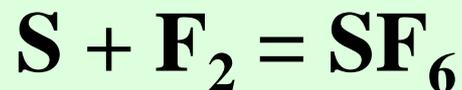
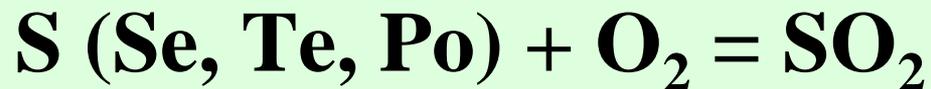
S, Se, Te - неметаллы;

Po – амфотерный металл



S, Se - ок-вос двойственность
S - окислитель: $\text{Zn + S (t}^\circ\text{)} = \text{ZnS}$

S - ВОССТАНОВИТЕЛЬ



O - S - Se - Te - Po



ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТЕТ

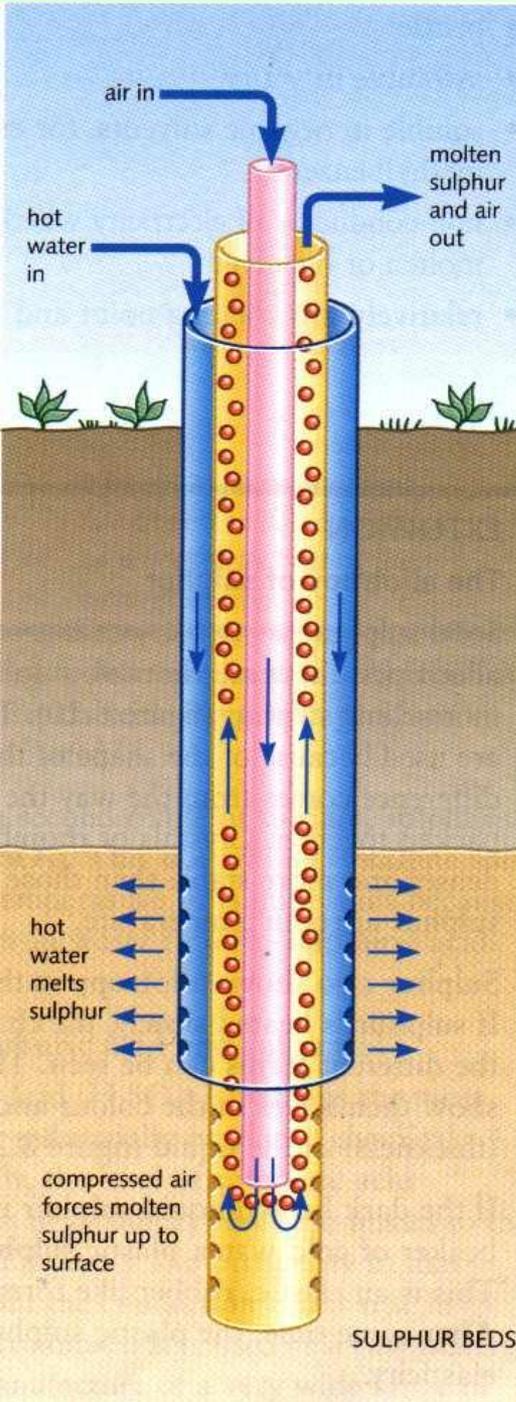


Получение простых веществ

1) **S** - извлекают из пустой породы с помощью воды под давлением



• **Se** и **Te** извлекают из отходов сульфидных руд цветных металлов



Применение простых веществ

- **S** для получения H_2SO_4 и вулканизации резины
- **Se** и **Te** - в качестве полупроводников, выпрямителей тока и фотоэлементов

Бинарные соединения

Степень окисления -2

Сульфиды - H_2S , Na_2S , CS_2

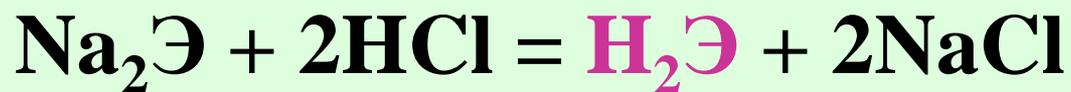
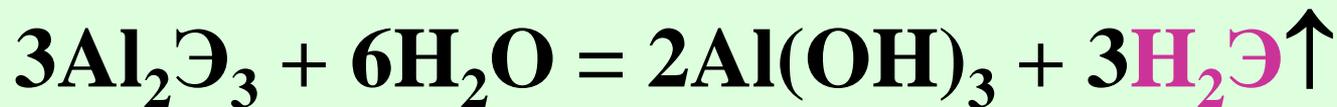
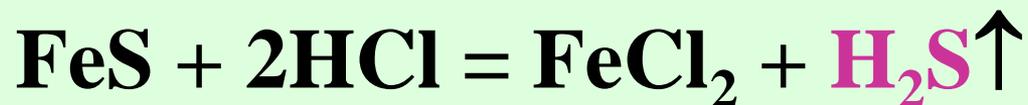
Селениды - H_2Se , Na_2Se , CSe_2

Теллуриды - H_2Te , Na_2Te , CTe_2

Похожи на халькогениды!

PoH_2 - очень неустойчив

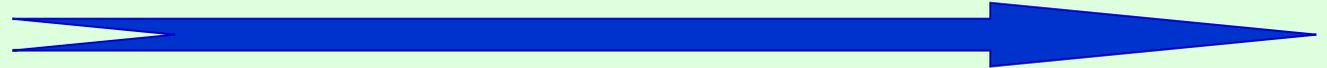
Получение сульфидов, селенидов, теллуридов



Химические свойства

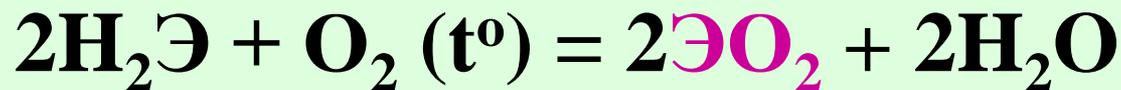
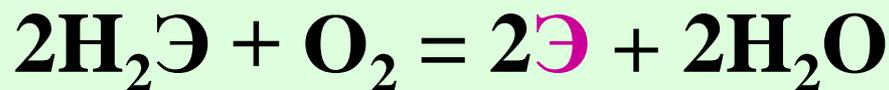
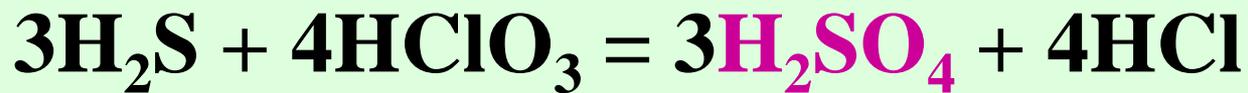
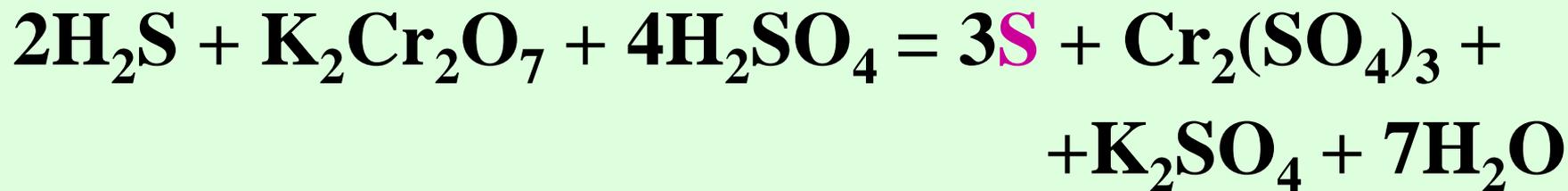
- H_2S , H_2Se , H_2Te - газы с неприятным запахом, в воде слабые кислоты

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	463	347	276	238
$K_{\text{д}}$	$1.8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

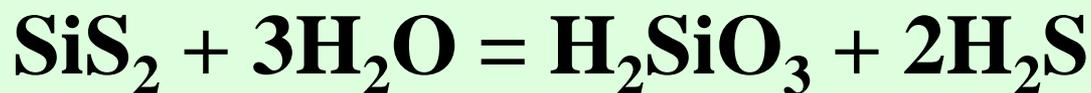
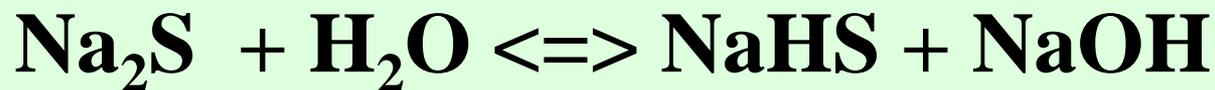


Устойчивость молекул ум-ся
Сила к-т и восс-ная активность ув-ся

Примеры



Гидролиз:



сульфокарбонат натрия
(*тиокарбонат*)



PbS

галенит

свинцовый

блеск

HgS

киноварь

FeS₂

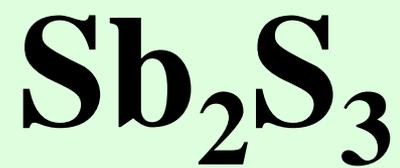
пирит

железный

колчедан

ZnS

бленда



Классификация сульфидов

По растворимости делят на 4 группы:

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 неокислителях (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 , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$, $\text{HClO}_{4\text{конц.}}$)

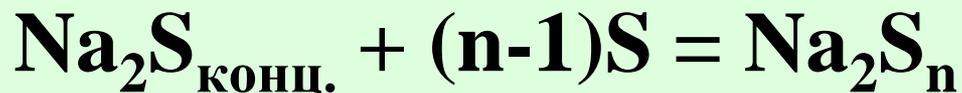
PbS , Cu_2S , CuS , Bi_2S_3 , Ag_2S , MoS_2

**4) растворимые в растворах Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
(сульфоангидриды)**

SnS_2 , GeS_2 , SiS_2 , CS_2 , Al_2S_3 , As_2S_5 и др.



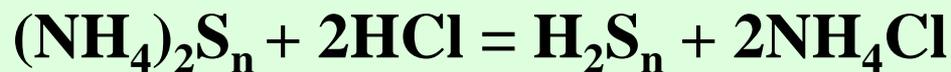
Персульфиды (Me_2S_n)



Строение персульфид ионов



Окраска S_2^{2-} до S_9^{2-}



H_2S_n - персульфиды водорода (сульфаны)

H_2S_2 - персульфид водорода - аналог H_2O_2

Свойства: ок.-восст.двойственность, диспропорционируют

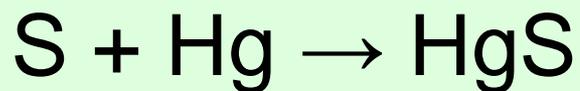
Применение сульфидов

- **Различная растворимость сульфидов используется для разделения и анализа**
- **в качестве люминофоров**
- **ПИГМЕНТОВ**
- **п/п**
- **в химических синтезах**
- **в кожевенном производстве**
- **в борьбе с вредителями с/х культур**

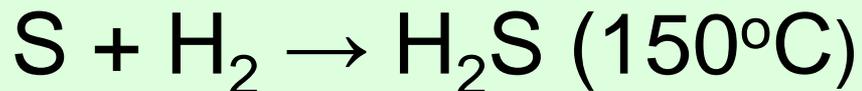
Химические свойства серы

S - ОВД

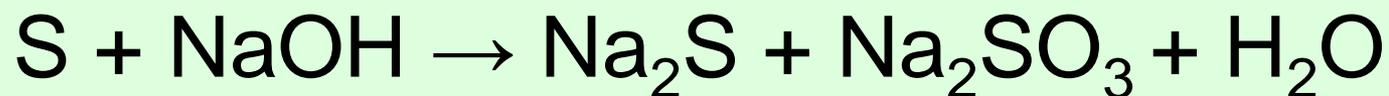
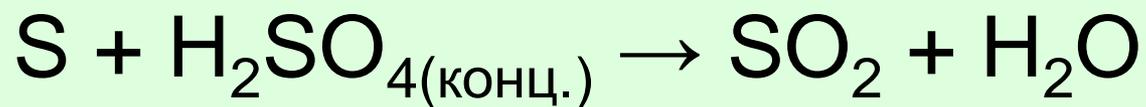
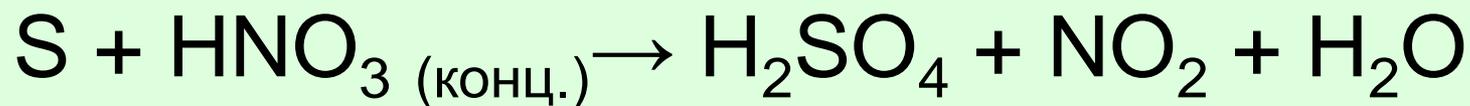
Сера – окислитель



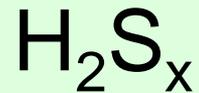
Сера – восстановитель



Химические свойства серы



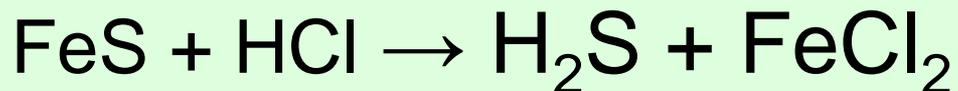
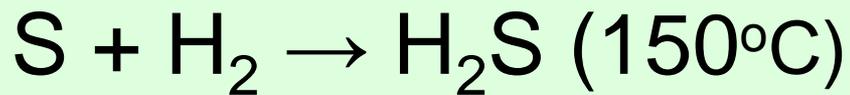
Сульфаны



$$X = 1 \div 23$$

H_2S – моносульфид, или сульфид водорода

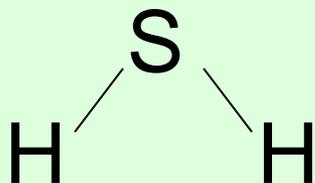
Получение:



FeS_2 персульфид железа (II), пирит

Строение молекулы

H_2S – sp^3 -гибридизация (92°)



$$\mu = 0,4 \text{ D}$$

H_2S – газ, с резким запахом, токсичен

$$t_{\text{кип.}} = -60^\circ\text{C}$$

H_2S – слабая кислота



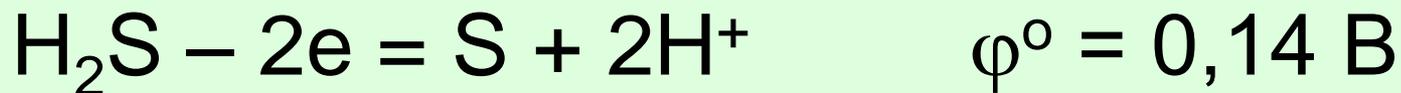
Химические свойства

H_2S – слабая кислота



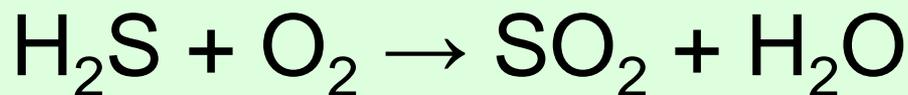
Образует 2 типа солей: сульфиды и гидросульфиды

H_2S , S^{2-} – восстановители

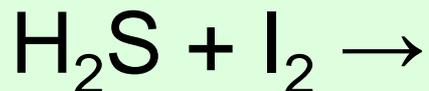
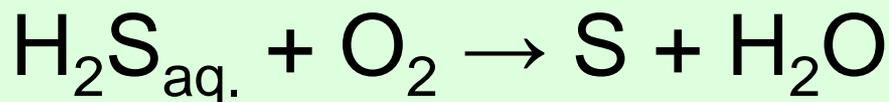


Химические свойства

На воздухе H_2S горит:



В растворе:



Сульфиды. Классификация



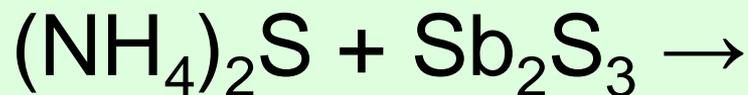
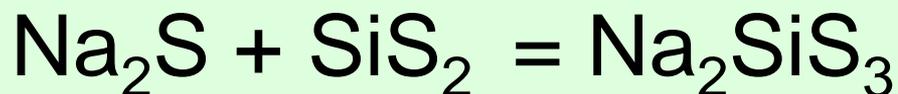
основные



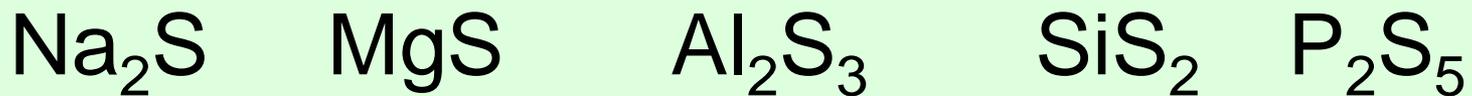
амфотерный



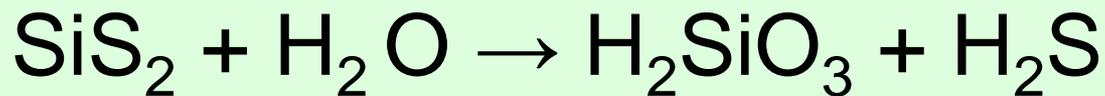
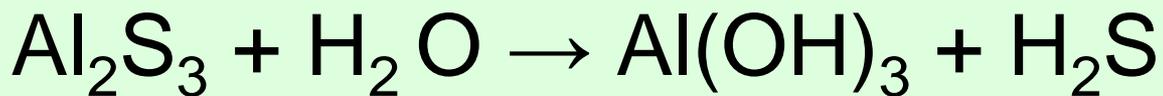
кислотные



Гидролиз сульфидов



усиливается гидролиз \rightarrow



Растворимость сульфидов

1. Растворимые в H_2O

$(NH_2)_2S$, Na_2S ... CaS ...

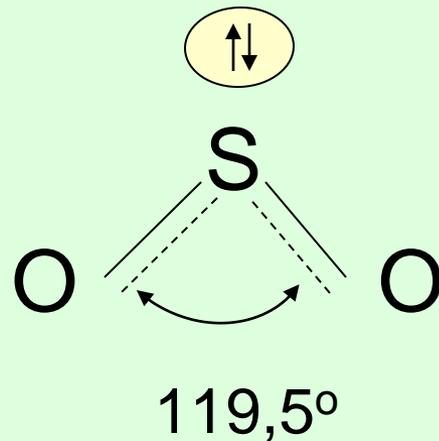
2. Растворимые в HCl и H_2SO_4 (разб.)

FeS , ZnS , MnS

3. Растворимые в HNO_3 (конц.)

4. Растворимые в $(NH_2)_2S$, Na_2S -
сульфоангидриды

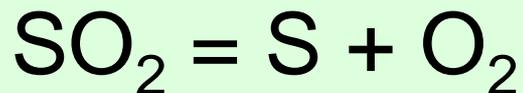
Строение молекулы SO₂



$$\mu = 0,53 \text{ D}$$

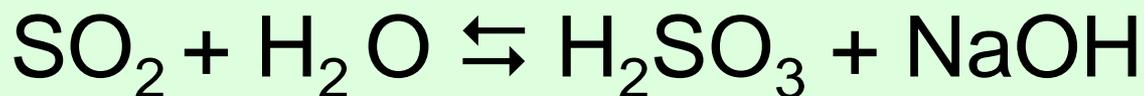
$$E_{\text{св.}} = 489 \text{ кДж/моль (есть дативная связь)}$$

При 2800°C:

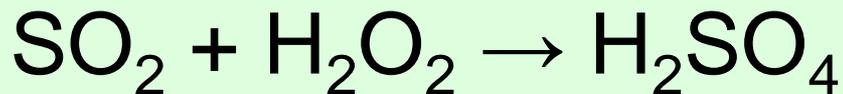
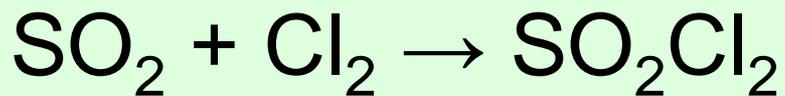
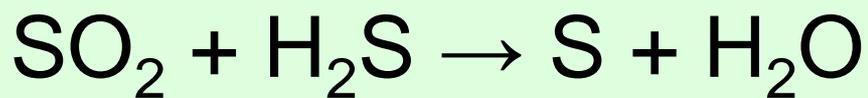


Химические свойства SO_2

SO_2 – кислотный оксид

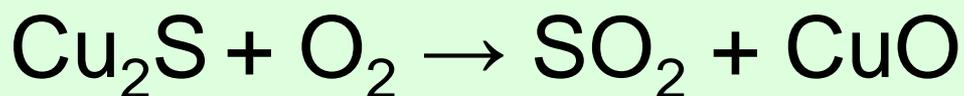
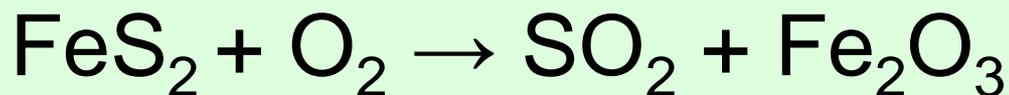


SO_2 – ОВД



Получение SO_2

В промышленности:



В лаборатории:

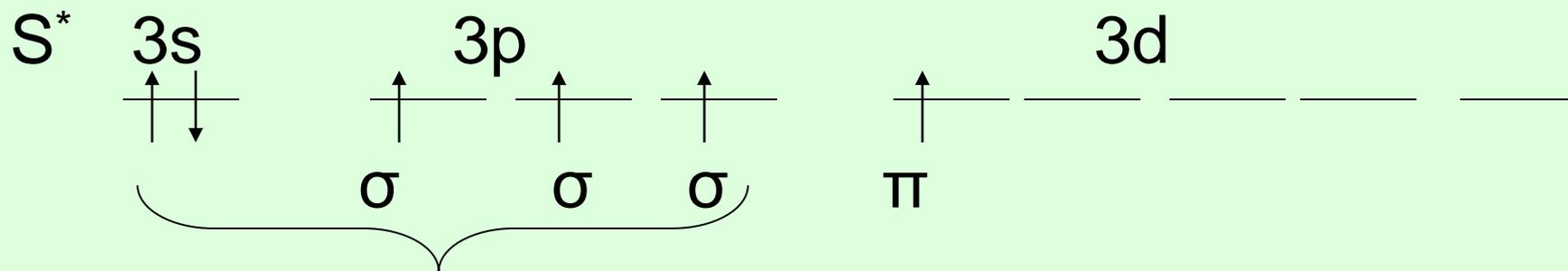


Сернистая кислота и ее соли

H_2SO_3 – не устойчивая кислота средней силы

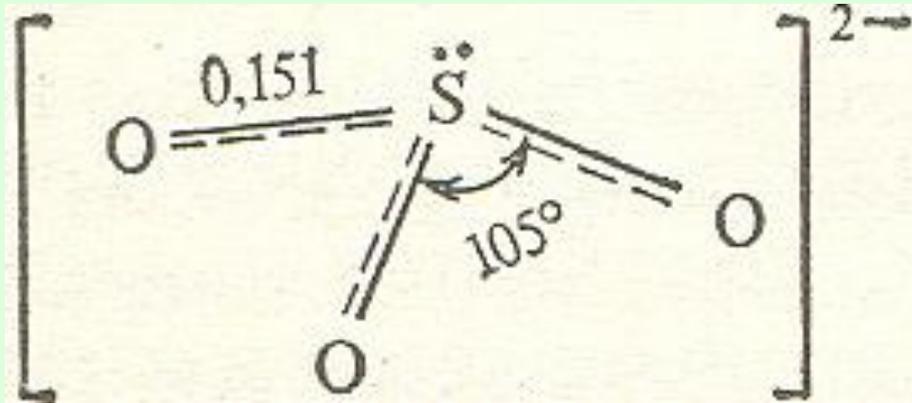
Строение аниона SO_3^{2-}

Метод ВС



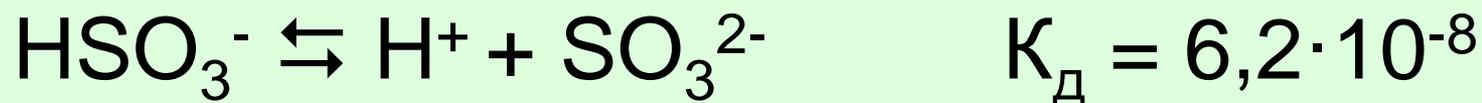
sp^3 - гибридизация

Строение молекулы SO_2

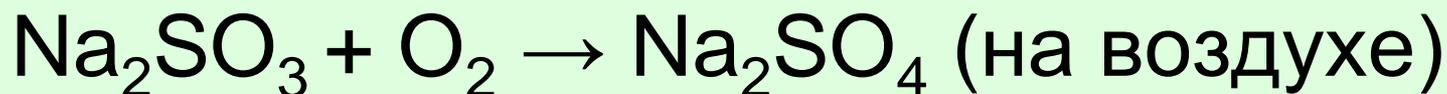
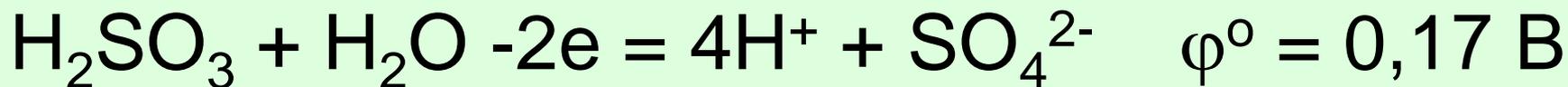


SO_3^{2-} - донор e^- пары (основание Льюиса)

Химические свойства



Сульфиты, гидросульфиты – ОВД



Соединения серы в степени окисления +6

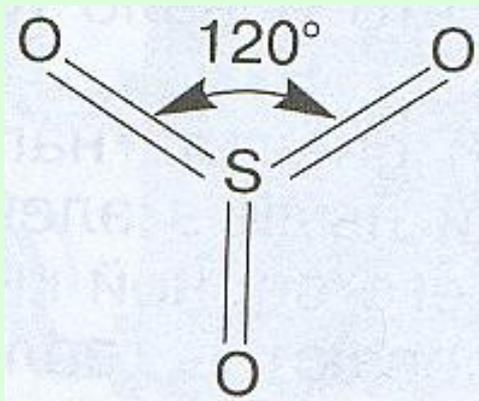


SO₃ – летучая жидкость

$$t_{\text{кип.}} = 44^\circ\text{C}$$

Строение молекулы

SO₃ (газ) – мономер:

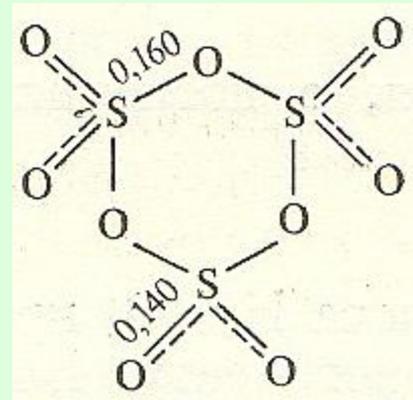


Тип гибридизации – sp^2

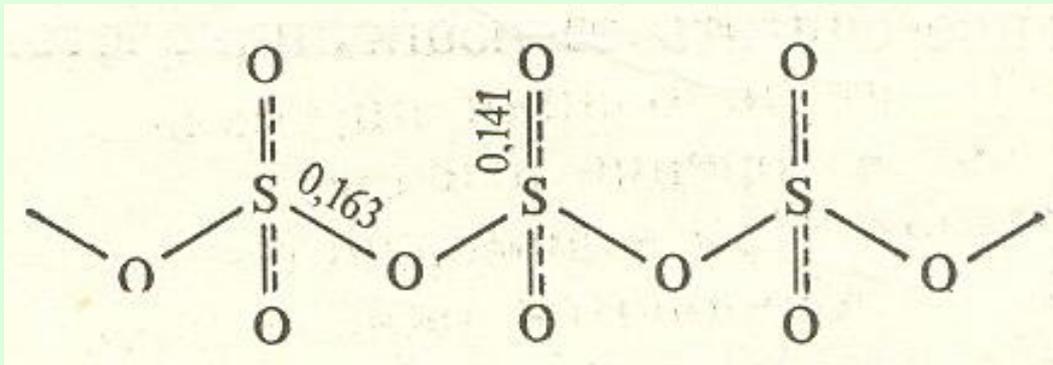
Строение молекулы SO_3

SO_3 (ж.) - тример

Тип гибридизации – sp^3



SO_3 (тв., ниже 17°C) – полимер:

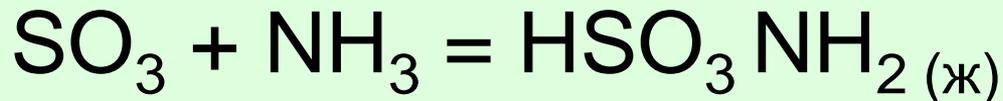
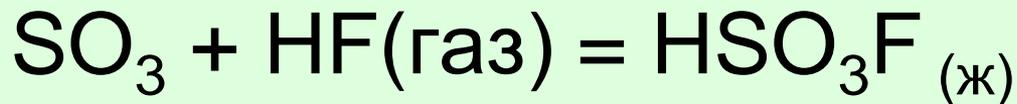
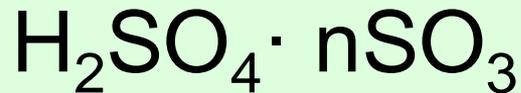


Химические свойства

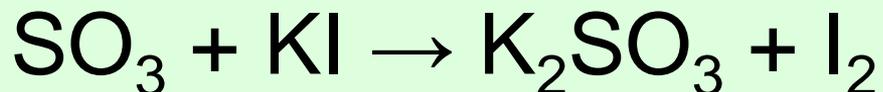
SO_3 – кислотный оксид



Олеум – смесь полисерных кислот



SO_3 – сильный окислитель

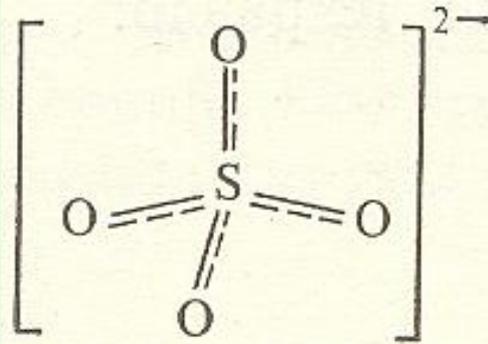


Серная кислота, сульфаты

H_2SO_4 – маслянистая, тяжелая
жидкость

$$t_{\text{пл.}} = 10^\circ\text{C}$$

Строение аниона:



Тип гибридизации – sp^3

Получение – самостоятельно!

Химические свойства H_2SO_4

H_2SO_4 – сильная кислота

$$K_{\text{д}}^1 = 10^3, K_{\text{д}}^2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$$

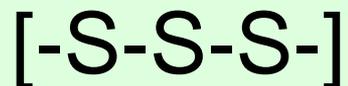
H_2SO_4 – сильный окислитель

H_2SO_4 (конц.) – гигроскопична

Взаимодействие с металлами, неметаллами

– самостоятельно!

Поли тионовые кислоты

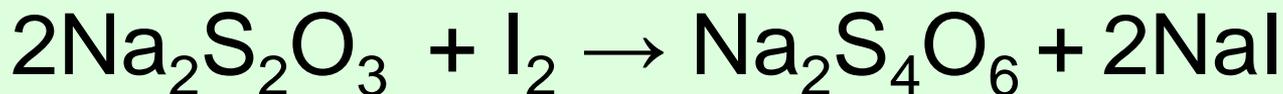


$H_2S_4O_6$ – тетра тионовая кислота

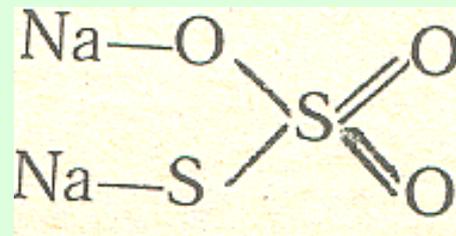
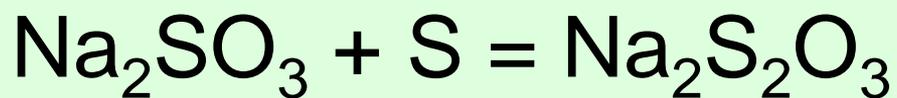
Кислоты не устойчивы:



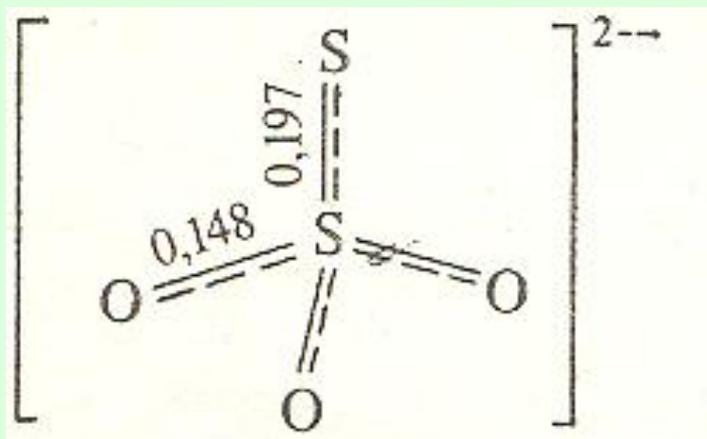
Соли – тионаты – устойчивы.



Тиосерная кислота, тиосульфаты



Форма аниона: искаженный тетраэдр



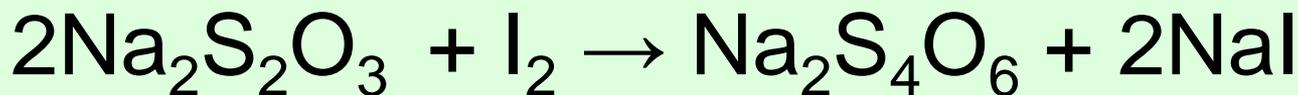
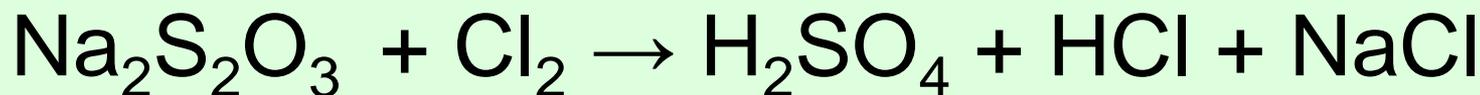
Тиосерная кислота, тиосульфаты

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - сильная кислота: $K_{\text{д}}^2 = 2 \cdot 10^{-2}$

Неустойчивая:

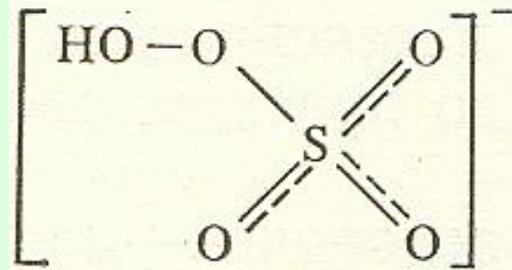


Соли – устойчивы, сильные восстановители

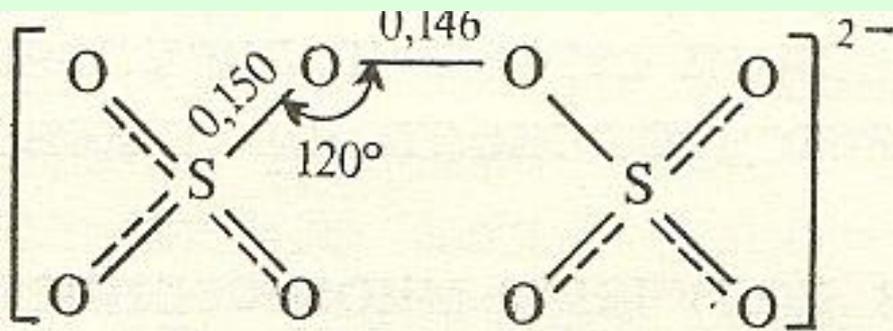


Пероксокислоты

H_2SO_5 - пероксомonosерная,
кислота Каро

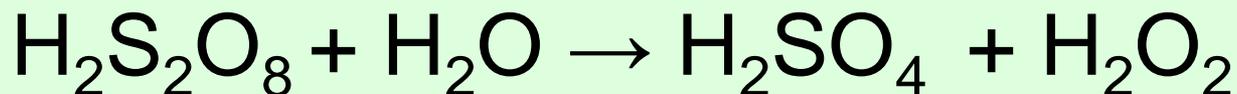
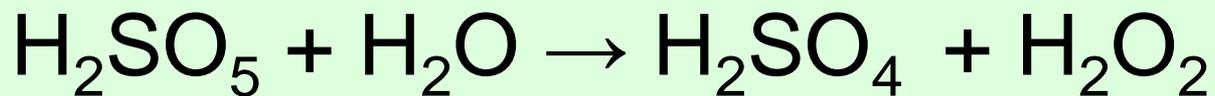


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - пероксодисерная

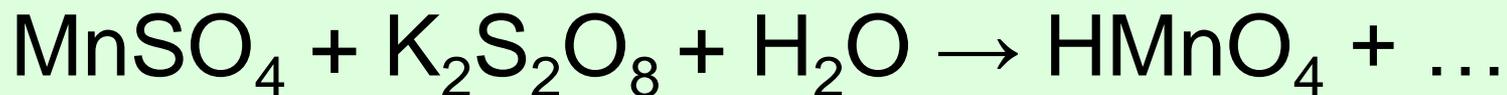
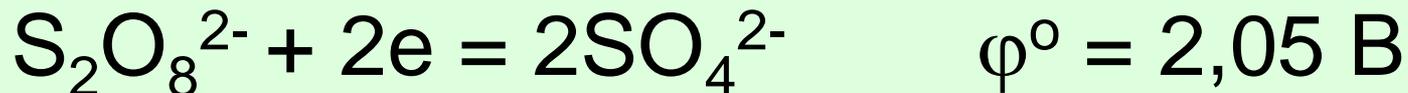


Химические свойства

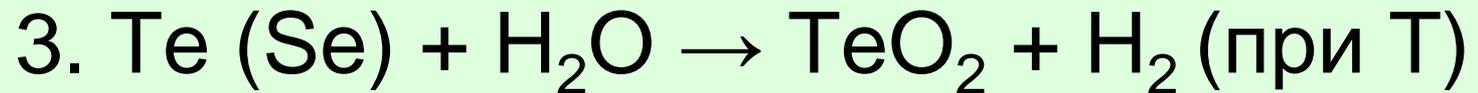
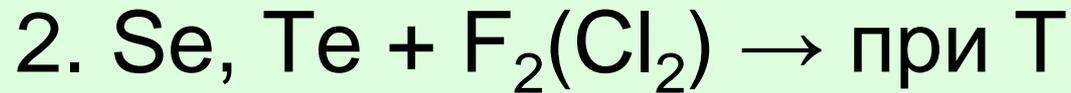
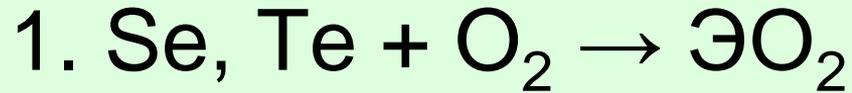
1. Бурно реагируют с водой:



2. Сильные окислители:



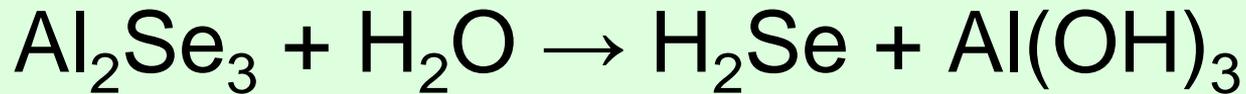
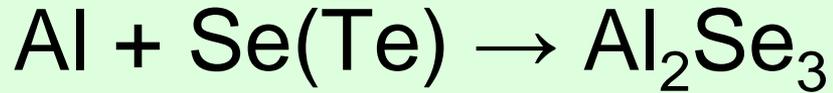
Se, Te, Po



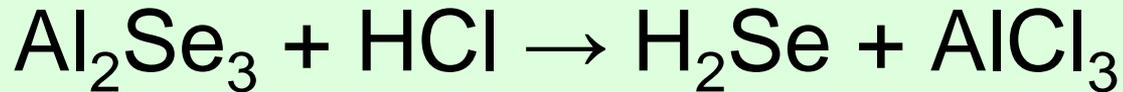
Соединения в (-) ст. ок.

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$I_{\text{св.}}, \text{нМ}$	0,096	0,133	0,146	0,169
$E_{\text{св.}}$	463 348	270	238	
$K_{\text{дис.}}^1$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Вал. угол	104,5	92,2	91	90
$\varphi^\circ, \text{В}$	1,23 0,17	-0,4	-0,72	
$\Delta_f G^\circ$	-237 -33,8	71,2	138	

Получение H₂Э

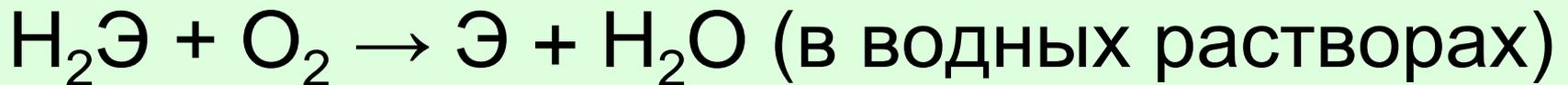


или



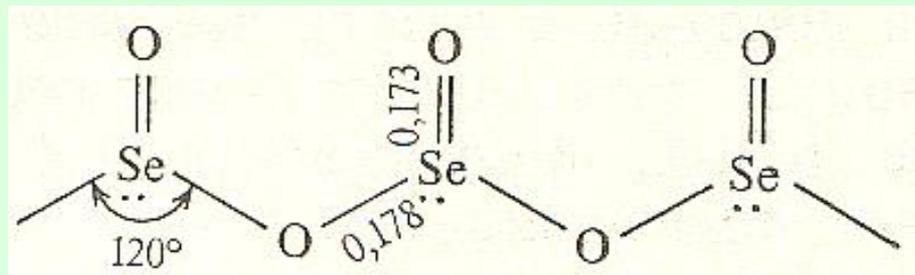
Свойства

H₂Э – восстановители



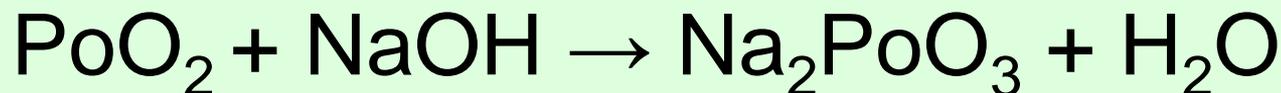
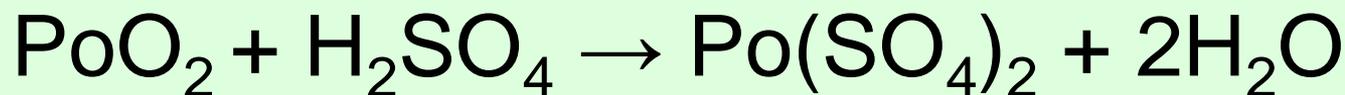
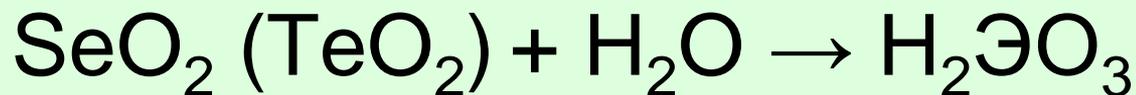
Соединения в ст ок. +4

SeO_2 , TeO_2 , PoO_2 – твердые вещества, полимеры:



SeO_2 TeO_2 PoO_2
кислотный амфотерный
уменьшаются кислотные свойства

Соединения в ст ок. +4



уменьшается сила кислот

амфотерны

Соединения в ст ок. +6

H_2SeO_4 – сильная кислота, $K_{\text{д}}^2 = 10^{-2}$

H_6TeO_6 – слабая кислота, $K_{\text{д}}^1 = 2 \cdot 10^{-8}$

H_2SeO_4 , H_6TeO_6 – сильные окислители

