

Лекция 13

Химия p-элементов

VI и VII группы главные подгруппы

VIA-группа.

Свойства	O	S	Se	Te	Po
1. Порядковый номер	8	16	34	52	84
2. Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
3. Энергия ионизации, эВ	13,61	10,36	9,75	9,01	8,43
4. Относительная электроотрицательность	3,50	2,5	2,4	2,1	1,76
5. Степень окисления в соединениях	-1; -2; +2	-2; +2; +4; +6	-2; +4; +6	-2; +4; +6	-2; +2
6. Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137	0,164

В ряду O — S — Se — Te — Po уменьшаются энергии ионизации, увеличиваются размеры атомов. Неметаллические признаки ослабевают, металлические — возрастают.

VIA-группа. Кислород. Озон.

Самый распространенный элемент на Земле.

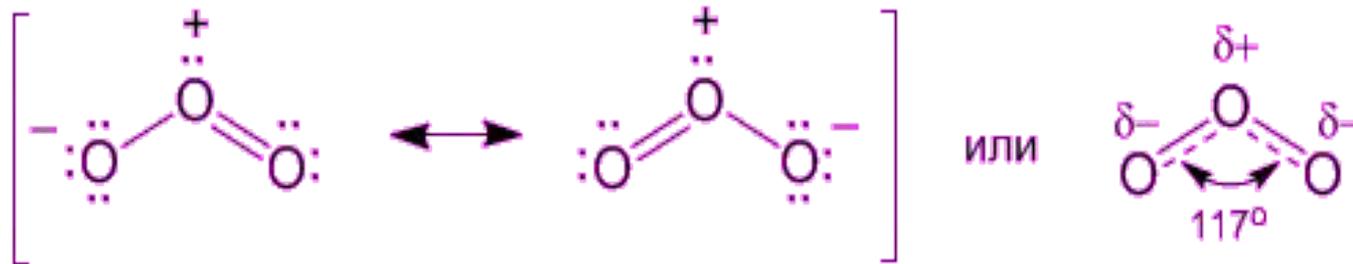
При обычных условиях — газ, $t_{\text{плav}}^{\circ} = -219^{\circ}\text{C}$.

Промышленное получение O_2 : ректификация жидкого воздуха, электролиз воды.

В тихом электрическом разряде с небольшим выходом из O_2 получается O_3 : $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$

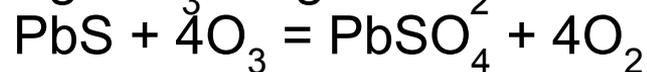
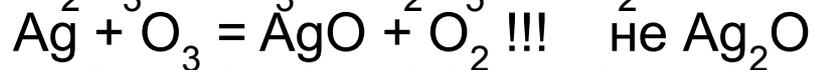
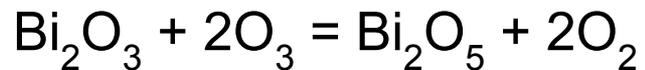
Озон O_3 - $t_{\text{плav}}^{\circ} = -193^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}}^{\circ} = -110^{\circ}\text{C}$, при комн температуре — синий газ.

Строение молекулы описывается наложением двух валентных схем:



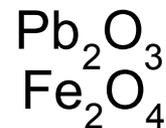
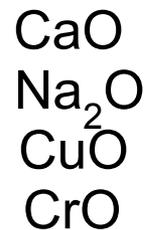
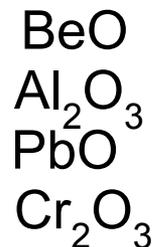
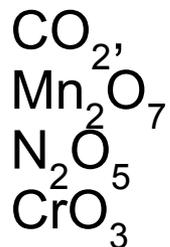
VIA-группа. Кислород. Озон.

Озон — мощный окислитель:



Классификация оксидов

Кислотные амфотерные основные солеобразные несолеобразующие

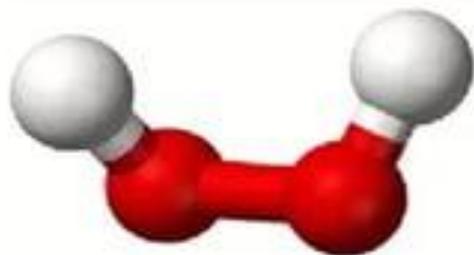
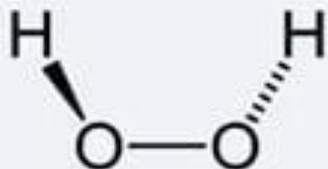


Оксиды d-элементов в большинстве случаев нестехиометричны:

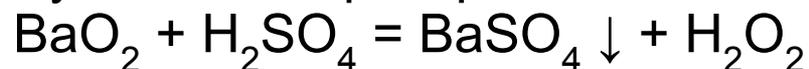


VIA-группа. Пероксид водорода.

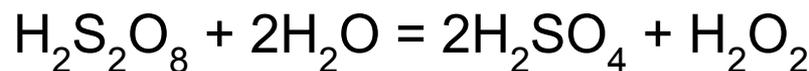
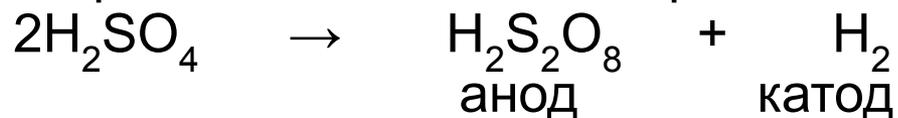
Пероксид водорода



Лучший лабораторный способ получения:



В промышленности: электролиз 50% H_2SO_4



1-5% р-р считается разбавленным (восстановитель)

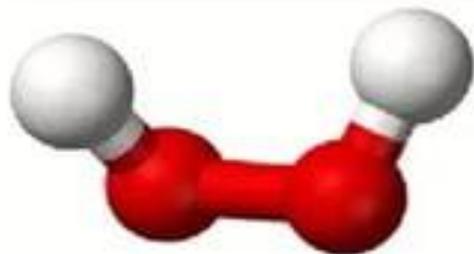
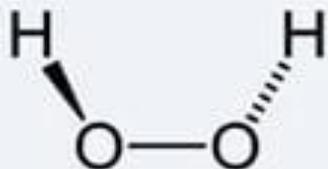
Свыше 10% - концентрированный (окислитель)

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1,77 \text{ В}$ - характеристика H_2O_2 как окислителя
 $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$, $E^\circ = 0,68 \text{ В}$ - характеристика H_2O_2 как
 восстановителя

Следовательно, окислительные свойства H_2O_2 выражены сильнее, чем восстановительные.

VIА-группа. Пероксид водорода.

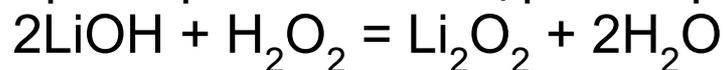
Пероксид водорода



В водном растворе H_2O_2 — слабая кислота ($K_1 \sim 10^{-12}$)

Пероксиды образуются:

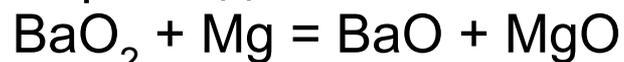
- 1) при сгорании ЦМ (кроме лития)
- 2) при обработке конц растворов H_2O_2 конц щелочью:



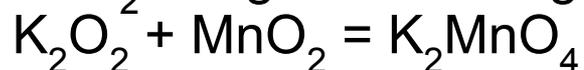
если пероксиды малорастворимы

Сильнощелочная среда сдерживает гидролиз пероксидов, которые гидролизуются сильно.

Пероксиды — отличные окислители. Удобны в составе щелочных плавов:



сплавление



сплавление

**VIА-группа.
Сера. Содержание в природе.**

Самородная сера



Сульфиды: пирит FeS_2



**цинковая обманка ZnS
(сфалерит)**



Сульфаты:

**Глауберова соль
Мирабиллит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**



**Барит
 BaSO_4**



**Гипс
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

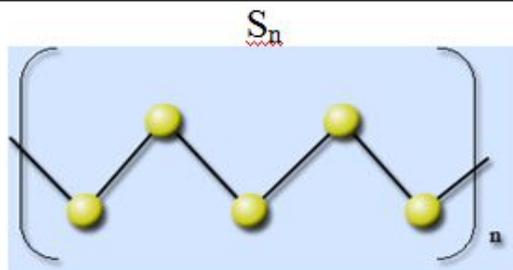
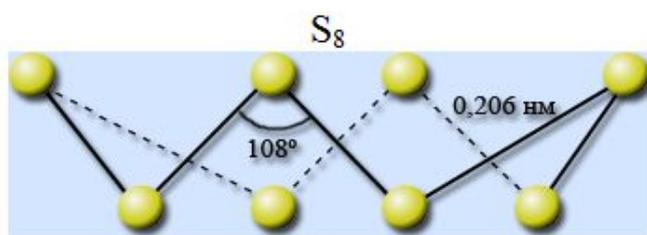


VIA-группа. Аллотропные модификации серы

Ромбическая сера
(α -модификация)

Моноклинная сера
(β -модификация)

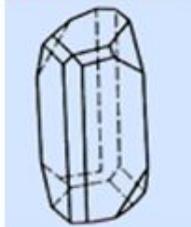
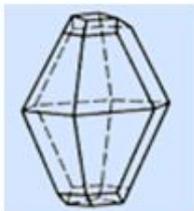
Пластическая сера



Молекулы S_8
находятся в узлах
ромбической
кристаллической
решетки

Молекулы S_8
находятся в узлах
моноклинной
кристаллической
решетки

Аморфное вещество



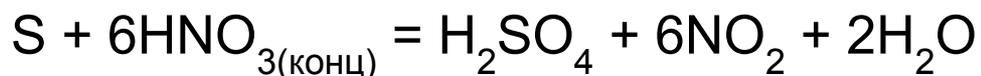
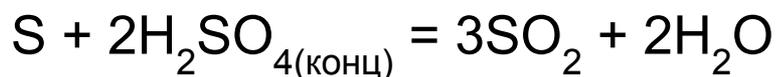
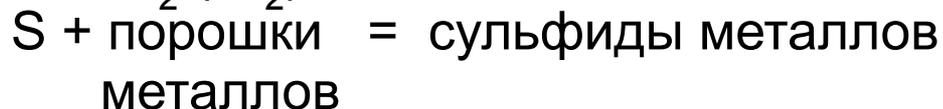
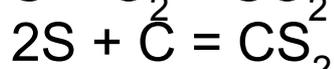
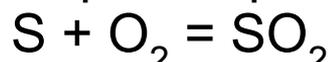
Природная — почти
вся α .
 β -сера устойчива
при $t^\circ > 96^\circ\text{C}$.

VIА-группа. Сера. Химические свойства.

Валентность: II, IV, VI.

Степени окисления: -2, (+2), +4, +6.

Нерастворима в воде, но растворяется в CS_2 .

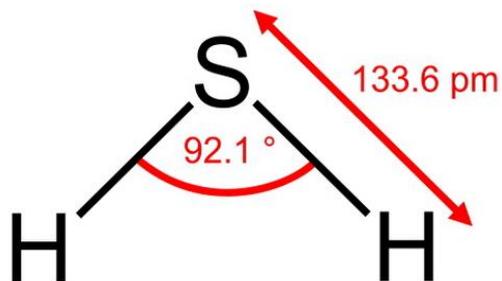


Все эти реакции идут при нагревании

КИПЯТИТЬ
НЕСКОЛЬКО
ЧАСОВ

в горячем растворе

VIA-группа. Сероводород. Сульфиды.



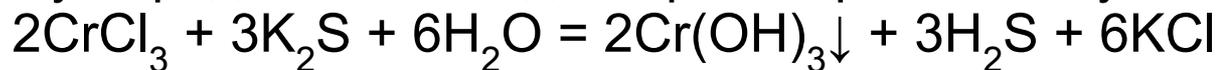
H_2S — газ с запахом тухлых яиц.

Получают: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{FeSO}_4$

Ядовит.

Водный раствор — слабая двухосновная кислота ($K_1 \sim 10^{-7}$, $K_2 \sim 10^{-13}$ — близка к воде). Сульфиды все сильно гидролизованы. Гидролиз не только по первой, но и в большой степени — по второй ступени.

Сульфиды Me^{3+} в водных растворах не могут быть получены:



Почему не существует PbS_2 ?

VIA-группа. Сероводород. Сульфиды.

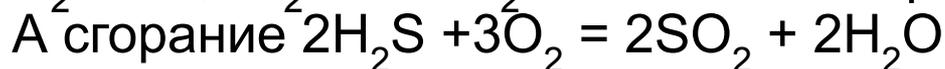
H_2S и сульфиды — исключительные восстановители.

Окисляются, как правило, до S^0 .



И только HNO_3 (конц) в обычных условиях способна окислить S^{2-} до SO_4^{2-} .

Окисление H_2S при недостатке O_2 ведет к образованию серы:



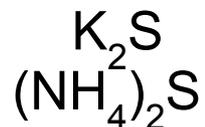
Из-за чего погибла Помпея?

VIА-группа. Сероводород. Сульфиды.

Классификация сульфидов

Растворимые

в воде



растворимые

в минеральных

кислотах



нерастворимые

в минеральных

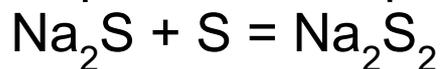
кислотах (оч низкое ПР)



(их растворяют окисляя)

HgS — абсолютно безопасное соединение, $\text{ПР} = 10^{-52}$

Сера может образовывать гомоцепи:



Полисульфиды Na_2S_n где $n = 2 — 9$ жидкая темная масса с ужасным запахом

Обработкой полисульфидов минеральной кислотой можно получить

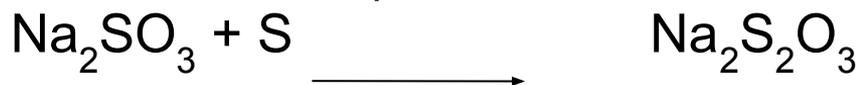
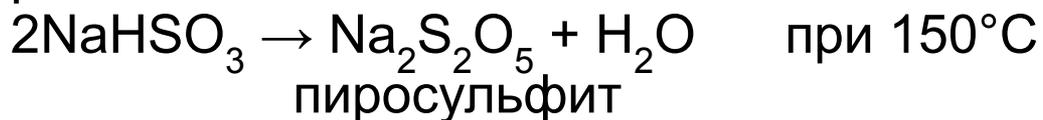
сульфаны: $\text{Na}_2\text{S}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}_2$ (смесь сульфанов)

Сульфаны менее устойчивы, чем H_2S .

VIА-группа. SO₂

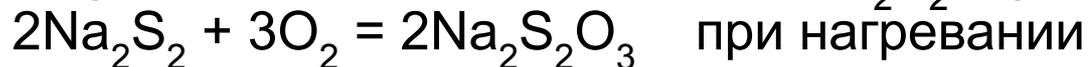
При хранении сульфиты легко окисляются кислородом воздуха и портятся.

Сульфиты и гидросульфиты при нагревании диспропорционируют и разлагаются:



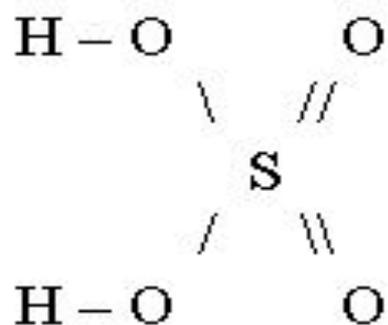
Na₂S₂O₃ — производится в больших масштабах для нужд химической промышленности.

Получение в промышленности: окисление Na₂S₂ горячим воздухом

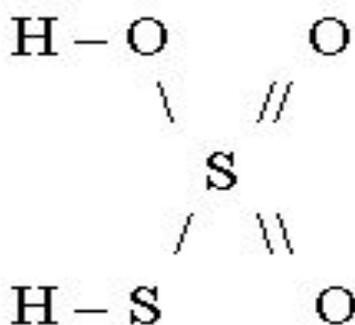


VIА-группа.
Na₂S₂O₃ и тиосерная кислота

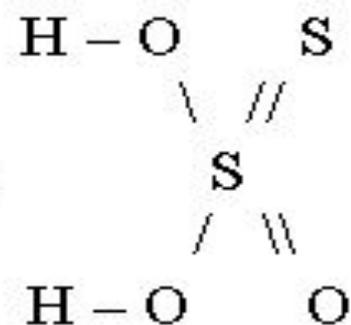
Na₂S₂O₃ — тиосульфат натрия, соль тиосерной кислоты



серная кислота

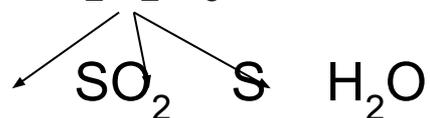
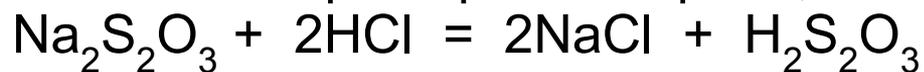


или



тиосерная кислота
обе формулы справедливы

По силе тиосерная равна серной, но значительно менее устойчива:



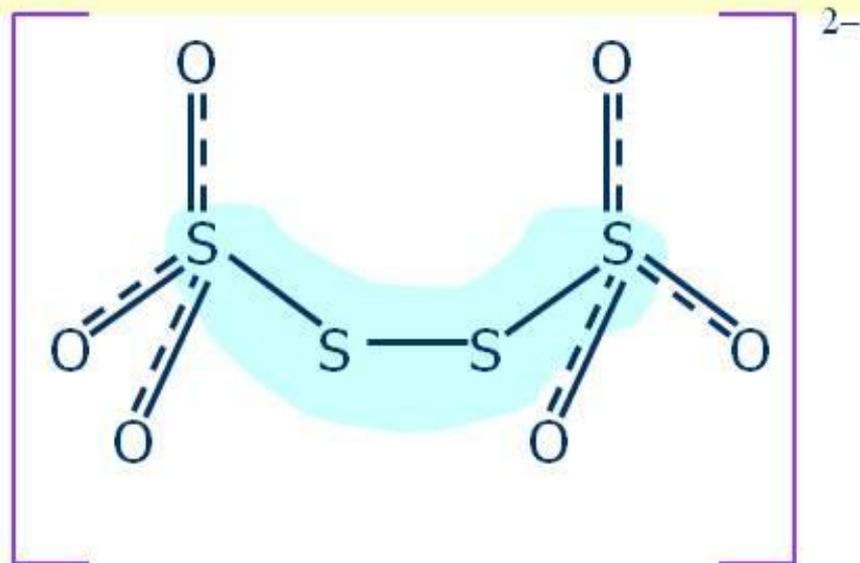
Средняя ст.ок. атома S в тиосульфате +4, но удобнее рассматривать степени +6 и -2.

VIA-группа.

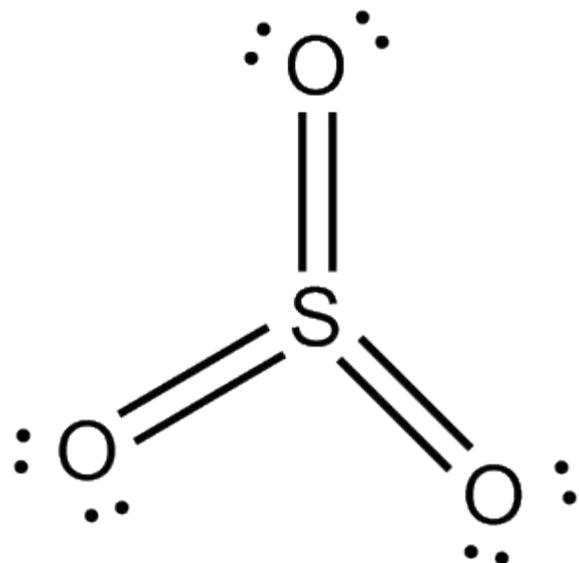
$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ и тетраатионовая кислота

Полиатионаты – соли полиатионовых кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n = 4 \div 6$)

- ♦ Строение тетраатионат-иона: цепочка из 4-х атомов серы:

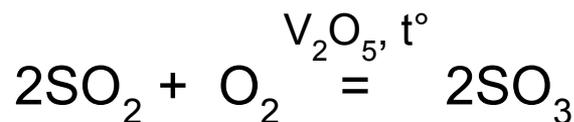


VIA-группа. SO₃ и серная кислота



Легкокипящая жидкость $t_{\text{кип}}^{\circ} = 45^{\circ}\text{C}$
 Симметричная молекула без дипольного момента
 => слабые межмолекулярные связи.

Основной промышленный способ
 получения:



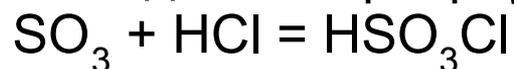
Типичный кислотный оксид:



Сильный окислитель, обычно восстанавливается до SO₂:

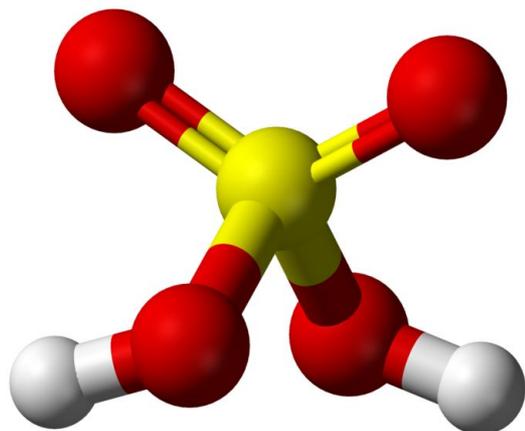


При взаимодействии с HCl дает хлорсерную (хлорсульфоновую) кислоту:



полукислота - полухлорангидрид

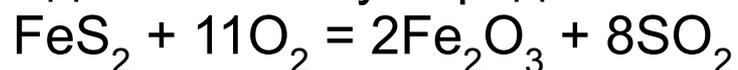
VIA-группа. SO₃ и серная кислота



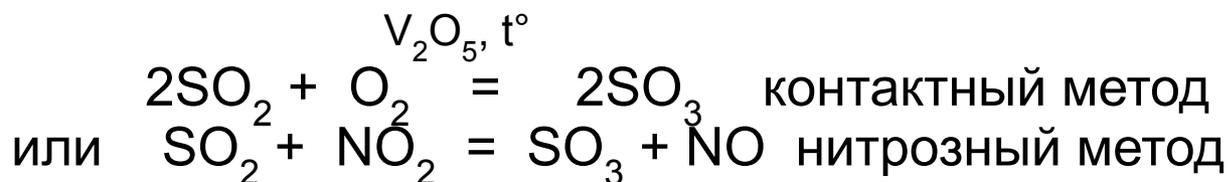
H₂SO₄ — серная кислота.

Промышленное получение:

1 стадия: обжиг сульфидов или сжигание серы



2 стадия: каталитическое окисление



3 стадия: поглощение SO₃

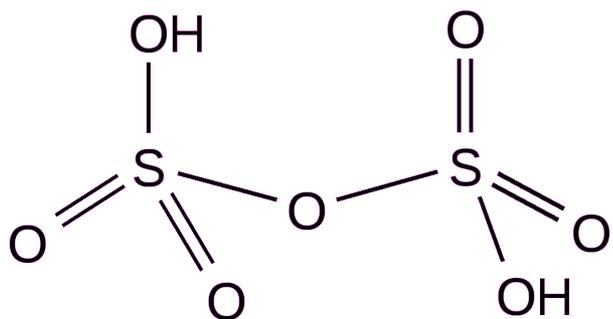


Однако, на практике образующийся ангидрид поглощают раствором кислоты с образованием ОЛЕУМА SO₃·H₂SO₄.

**VIА-группа.
SO₃ и серная кислота**



VIA-группа. SO₃ и серная кислота



Олеум состава 1SO₃·1H₂SO₄ соответствует пирсерной кислоте H₂S₂O₇.

Олеум — удобная форма для перевозки серной кислоты.

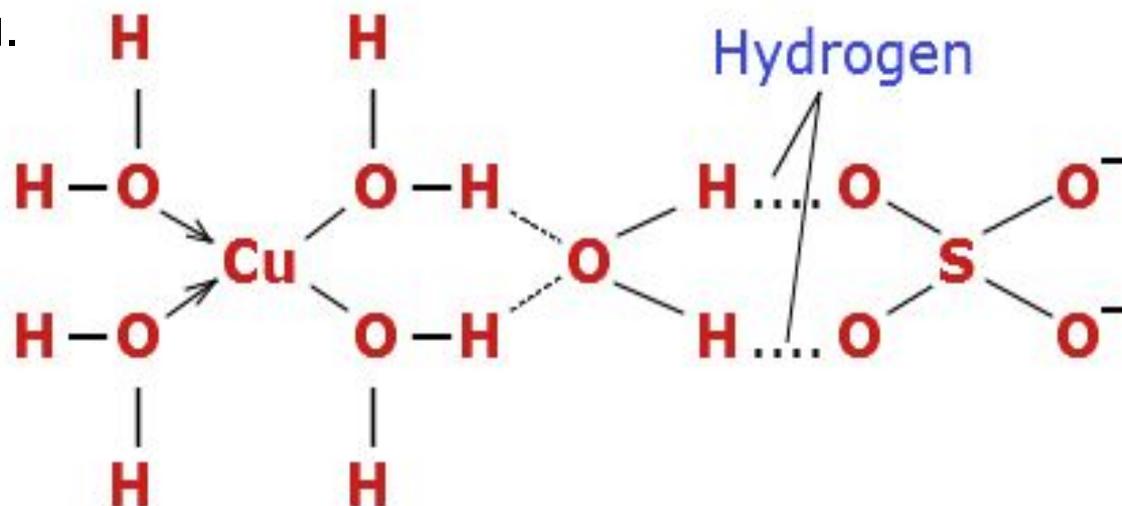
Холодная конц H₂SO₄ пассивирует Fe, Cr, Co, Ni, поэтому её перевозят в стальных цистернах.

После P₄O₁₀ конц H₂SO₄ — сильный обезвоживатель. В орг химии используется как катализатор реакций дегидратации.

Соли серной кислоты — сульфаты.

Сульфаты d-элементов дают кристаллогидраты, называемые **купоросами**.

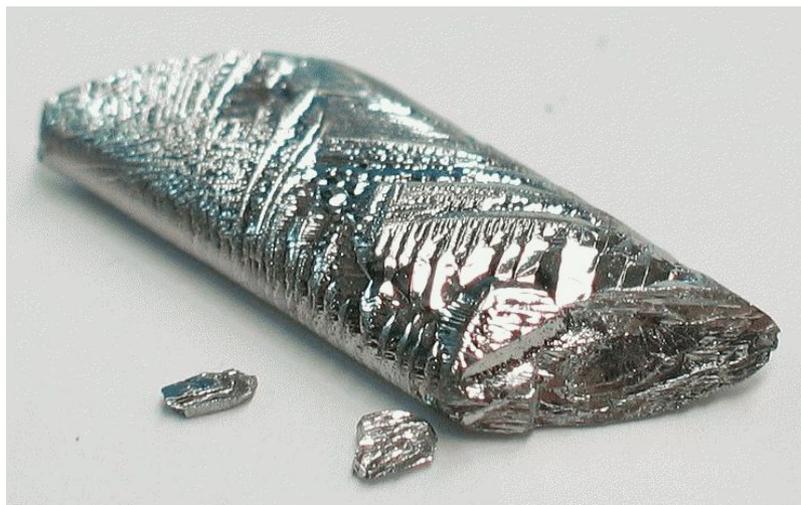
CuSO₄·5H₂O медный
FeSO₄·7H₂O железный



VIА-группа. теллур

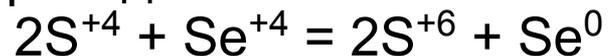
Селен

полоний



Основной источник — шламы электролизеров, в которых чистят медь и никель. Примеси к сульфидным рудам.

Рудное сырье переводят в Se^{+4} и Te^{+4} и восстанавливают SO_2 :



Любимая с.о. селена и теллура — 0.

Se и Te имеют неметаллические, полупроводниковые и металлические модификации. Se — один из самых удобных выпрямителей переменного тока. Po — исключительно металл (Мария Склодовская-Кюри).

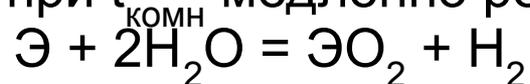
Пары Se состоят из Se_n (где $n = 1-10$), Te — из Te_2

VIA-группа.

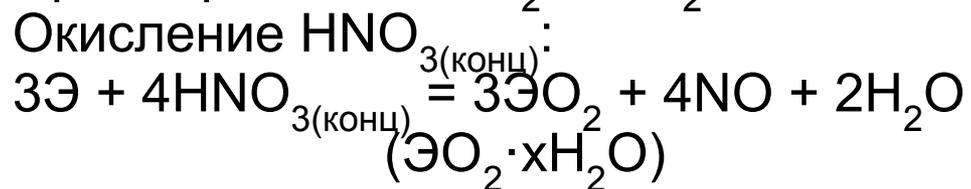
Селен, теллур, полоний: химические свойства.

Тенденция проявляется своеобразно: Se и Te стремятся перейти не просто в низкую степень окисления, а в нулевую.

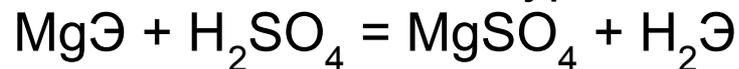
Отличие от серы начинается уже со взаимодействия с водой: Se при нагревании, а Te уже при $t_{\text{комн}}$ медленно реагируют с водой:



При сгорании: $\text{Э} + \text{O}_2 = \text{ЭO}_2$

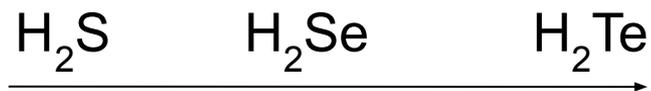


H_2S и H_2Te получают из селенидов и теллуридов:

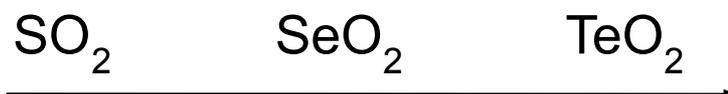


Если $\Delta G(\text{H}_2\text{S}) < 0$, то у Se и Te > 0 .

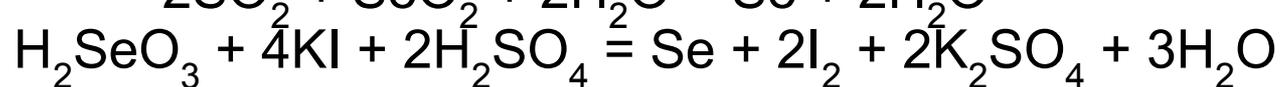
VIA-группа. Селен, теллур, полоний: химические свойства.



Рост силы кислот в водном растворе
Рост восстановительной активности



уменьшение кислотности
Рост окислительной активности



В отличие от сульфитов, селениты и теллуриды — окислители.



Падение силы кислот

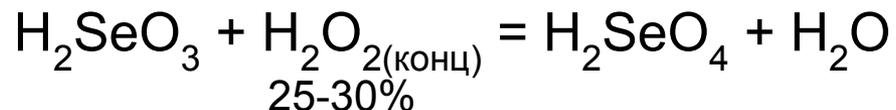
Рост окислительной активности

VIА-группа.

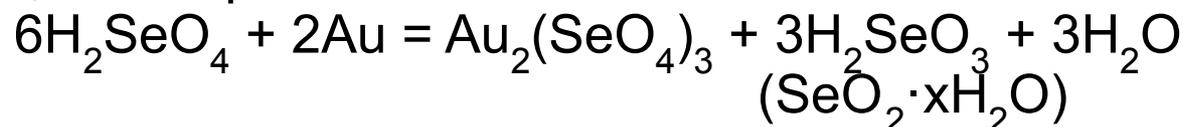
Селен, теллур, полоний: химические свойства.

H_2SeO_4 (селеновая), H_6TeO_6 ($\text{Te}(\text{OH})_6$ или формально H_2TeO_4 — теллуровая
 H_2SeO_4 — растворяет золото.

Их получают, окисляя соединения в +4 очень сильными окислителями:



H_2SeO_4 по силе практически равна серной, а H_6TeO_6 — оч слабая ($K_1 \sim 10^{-8}$)
Они сильные окислители. H_2SeO_4 кинетически даже более энергичный
окислитель, чем серная:



Галогенные соединения Se сходны с аналогичными соединениями S.

Галогениды Te приближаются к солям, а галогениды Po — соли.

Применение: селен — выпрямитель переменного тока, селениды и теллуриды
— в полупроводниковой технике.

VIА-группа. Галогены

В природе входят в состав очень многих минералов:



Каменная соль
 NaCl



Карналлит
 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Плавиковый шпат, флюорит
 CaF_2



Ф



Бромаргирит
 AgBr



NaF

VIA-группа. Галогены. Получение. Химические свойства.

F_2 : электролиз расплава KHF_2

Cl_2 : электролиз расплавов и растворов хлоридов ЦМ

Br_2 и I_2 : концентрируют растворы бромидов и иодидов (из морской воды), а затем пропускают газообразный хлор.

Валентные возможности: I, III, V, VII

Степени окисления: у фтора только -1,

У остальных: -1, +1, +3, +5, +7. Могут быть соединения и в других степенях окисления.

F_2 — самое реакционноспособное простое вещество.

Это обусловлено:

- самой большой ЭО

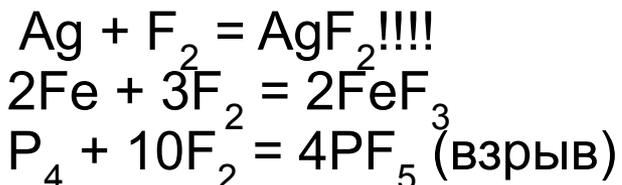
- маленьким r

- отсутствием d-подуровня (оч легко диссоциирует на атомы)

VIA-группа. Галогены. Получение. Химические свойства.

F_2 : при $t_{\text{комн}}$ реагирует со всеми простыми веществами, кроме O_2 , N_2 и инертных благородных газов.

В атмосфере фтора реакции идут с большими скоростями и огромными тепловыделениями:



Если Cl_2 , Br_2 , I_2 растворяются в воде и слабо с ней взаимодействуют, то во фторе вода «горит»: $2F_2 + H_2O = OF_2 + 2HF$ или $2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$



~~Растворимость в воде уменьшается~~

$G_2(p-p) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + G^- + HOГ$ равновесие смещено влево
 Порядок K_p этого процесса при $t_{\text{комн}}$: для $Cl_2 \sim 10^{-4}$, $Br_2 \sim 10^{-9}$, $I_2 \sim 10^{-11}$.
 У йода взаимодействия практически нет.

VIA-группа. Галогены. Получение. Химические свойства.

Равновесие в щелочном растворе сдвигается вправо за счет нейтрализации кислот: $\text{Г}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaГ} + \text{NaОГ} + \text{H}_2\text{O}$

В горячей воде НГО диспропорционируют и поэтому суммарный процесс:



В щелочи



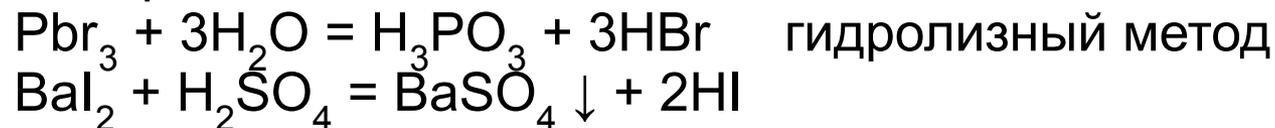
В реальной практике Br_2 предпочтительнее Cl_2 . Причина: трудность создания хорошего контакта с реакционной средой.

VIA-группа. Галогены. Соединения.

HF и HCl получают: фторид/хлорид + H₂SO₄ (конц, t°)

Получение HBr и HI таким способом невозможно из-за окисления HBr и HI.

Наиболее частые варианты:



HF — самый неидеальный газ, удивительно похож на воду.

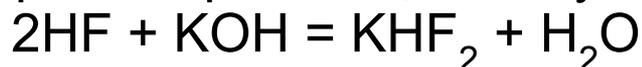
Переход в жидкость при +19°C, ρ = 1 г/мл.

Очень сильно ассоциированная жидкость.

Водный раствор HF — слабая плавиковая кислота.

В водном растворе — димеры (HF)₂.

Поэтому при нейтрализации получается кислая соль:



Энергия водородной связи между молекулами HF самая большая: почти 100 кДж/моль! Приближается к ковалентной.

VIА-группа. Галогенводороды.

HF HCl HBr HI

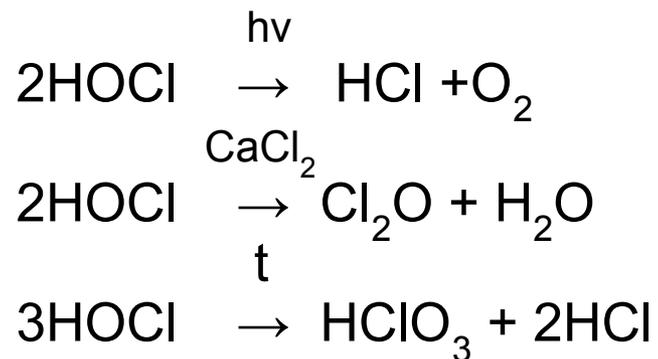


- 1) снижается термодинамическая устойчивость
- 2) уменьшается термическая устойчивость
- 3) возрастает восстановительная активность
- 4) увеличивается сила кислот в растворе

VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Галоген в степени окисления +1: галогеноватистые, соли — гипогалогениты. Кислоты малостабильны, известны только в водных растворах, частично образуются при растворении Γ_2 в воде.

Легко разлагаются и диспропорционируют:



VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

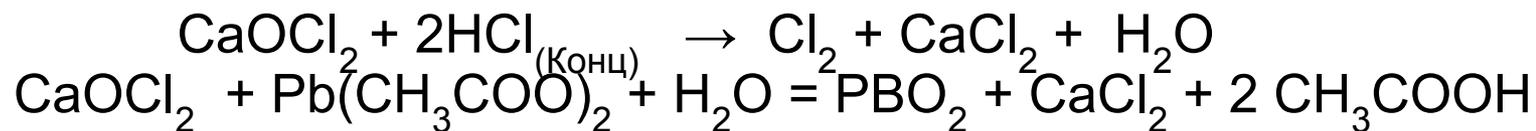
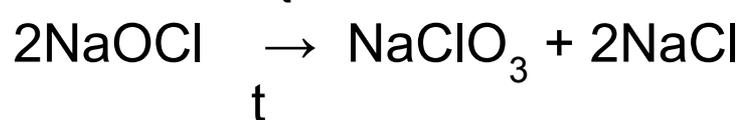
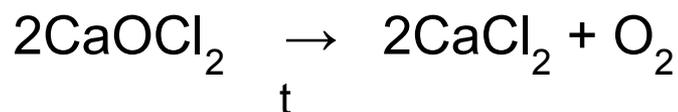
Соли — гипогалогениты — более стабильны. В нейтральных растворах не проявляют окислительных свойств, но становятся сильными окислителями в кислых.

Наиболее известная соль — хлорная известь, смесь CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OCl})_2$
Получается по реакции:



Газообразный хлор пропускают через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Некоторые реакции с гипогалогенитами:



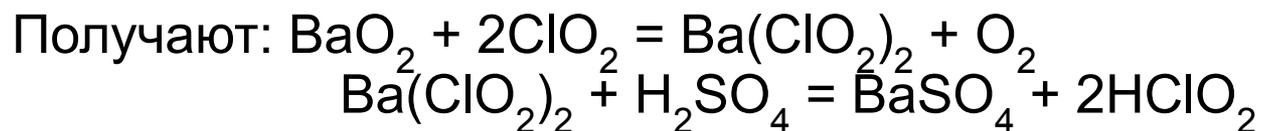
VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов



→
Сила кислот уменьшается
Окислительная активность уменьшается

Образование HOI термодинамически маловероятно (лучше HIO₃)

Галогены в степени окисления +3: галогенистые кислоты, соли — галогениты. Самые слабые кислоты. Из них наиболее известна HClO₂ — хлористая.



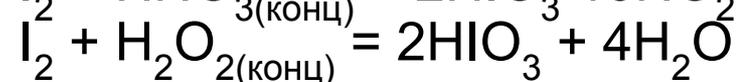
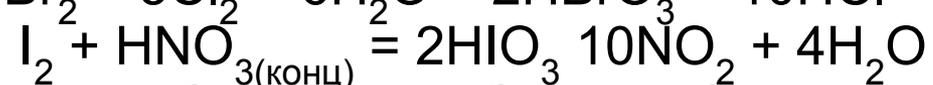
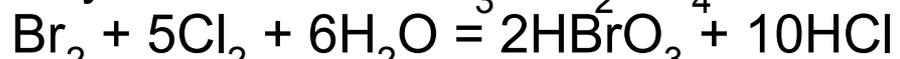
Сравнительно сильная кислота, $K_d \sim 10^{-2}$, устойчива в водном растворе в темноте. Аналогичные кислоты брома и иода до сих пор считаются неполученными.

VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Галогены в степени окисления +5: галогеноватые кислоты, соли — галогенаты. Известны все кислоты.

HIO_3 — иодноватая, можно выделить в крист виде. Для неё известен и ангидрид, для двух других — нет.

Варианты получения: $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$



Все эти кислоты — активные окислители.

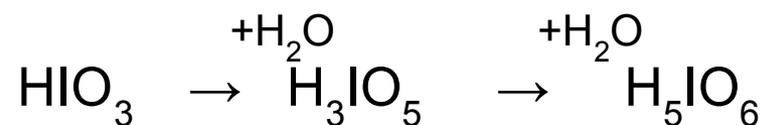


Сила кислот уменьшается →

Окислительная активность уменьшается

VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Иодноватые кислоты могут содержать разные количества воды и находится в форме:



H_5IO_6 - действительно пятиосновная! Все водороды можно заместить на атомы металлов

VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Галогены в степени окисления +7: галогенные кислоты, соли — пергалогенаты. Известны все кислоты.

Все кислоты являются активными окислителями, термически малоустойчивы, но гораздо устойчивее всех предыдущих кислот.

HClO_4 — существует в 100% форме. Если в разбавленном растворе — вообще не является окислителем и ведет себя как обычная минеральная кислота, например, HCl . А H_5IO_6 — слабая.

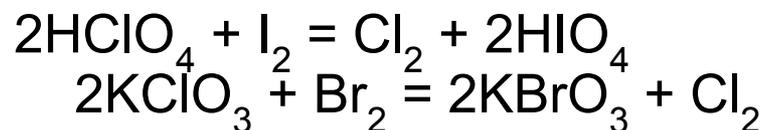
Перхлораты — самые устойчивые соединения хлора.

Периодаты — малорастворимы в воде, устойчивы к нагреванию.

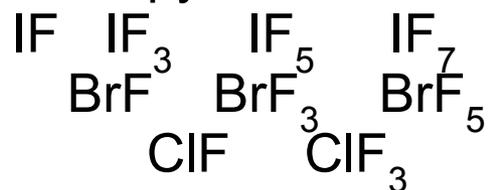
VIA-группа. Бинарные соединения галогенов

Правило: вышестоящий галоген вытесняет нижестоящий из бинарных соединений.

А в кислородсодержащих будет наоборот! I_2 будет вытеснять Br_2 и Cl_2 , и т. д.

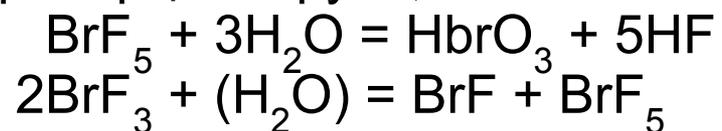


Существует большая группа межгалогенных соединений:



Чем дальше галогены стоят друг от друга, тем больше количество присоединяемых атомов.

Соединения устойчивы, $\Delta G < 0$. Получают обычно прямым синтезом. В воде гидролизуются и диспропорционируют, особенно в случае Γ^{+3} :



**Спасибо
за внимание!**