

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

16 (VIA) группы

Лектор: доц., к.х.н. Дорохов Андрей Викторович

КОНСУЛЬТАЦИЯ: 11 января 2017 г. в К2 в 16-00

ЭКЗАМЕН (в К2 в 9-00)

ХЕБО-13-16 13 января 2017 г.

ХЕБО-14-16 18 января 2017 г.

ХЕБО-15-16 23 января 2017 г.

ХЕБО-16-16 25 января 2017 г.

ПЕРЕСДАЧА: 30 января в К2 в 9-00

ПЛАН ЛЕКЦИИ

Химия элементов VIA-группы.

1. Общая характеристика халькогенов. Свойства простых веществ.
2. Соединения халькогенов с водородом. Сульфиды.
3. Кислородные соединения серы, селена и теллура.

I. Химия халькогенов

PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9	10	11 IIB	12	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA	
1	H 1.0079 HYDROGEN																	He 4.0026 HELIUM	
2	Li 6.941 LITHIUM	Be 9.0122 BERYLLIUM											B 10.811 BORON	C 12.011 CARBON	N 14.007 NITROGEN	O 15.999 OXYGEN	F 18.998 FLUORINE	Ne 20.180 NEON	
3	Na 22.990 SODIUM	Mg 24.305 MAGNESIUM											Al 26.982 ALUMINIUM	Si 28.086 SILICON	P 30.974 PHOSPHORUS	S 32.065 SULPHUR	Cl 35.453 CHLORINE	Ar 39.948 ARGON	
4	K 39.098 POTASSIUM	Ca 40.078 CALCIUM	Sc 44.956 SCANDIUM	Ti 47.867 TITANIUM	V 50.942 VANADIUM	Cr 51.996 CHROMIUM	Mn 54.938 MANGANESE	Fe 55.845 IRON				Zn 65.39 ZINC	Ga 69.723 GALLIUM	Ge 72.64 GERMANIUM	As 74.922 ARSENIC	Se 78.96 SELENIUM	Br 79.904 BROMINE	Kr 83.80 KRYPTON	
5	Rb 85.468 RUBIDIUM	Sr 87.62 STRONTIUM	Y 88.906 YTTRIUM	Zr 91.224 ZIRCONIUM	Nb 92.906 NIOBIUM	Mo 95.94 MOLYBDENUM	Tc (98) TECHNETIUM	Ru 101.07 RUTHENIUM				Cd 112.41 CADMIUM	In 114.82 INDIUM	Sn 118.71 TIN	Sb 121.76 ANTIMONY	Te 127.60 TELLURIUM	I 126.90 IODINE	Xe 131.29 XENON	
6	Cs 132.91 CAESIUM	Ba 137.33 BARIUM	La-Lu 57-71 Lanthanide	Hf 178.49 HAFNIUM	Ta 180.95 TANTALUM	W 183.84 TUNGSTEN	Re 186.21 RHENIUM	Os 190.23 OSMIUM				Hg 200.59 MERCURY	Tl 204.38 THALLIUM	Pb 207.2 LEAD	Bi 208.98 BISMUTH	Po (209) POLONIUM	At (210) ASTATINE	Rn (222) RADON	
7	Fr (223) FRANCIUM	Ra (226) RADIUM	Ac-Lr 89-103 Actinide	Rf (261) RUTHERFORDIUM	Db (262) DUBNIUM	Sg (266) SEABORGIUM	Bh (264) BOHRIUM	Hs (277) HASSIUM				Uub (285) UNUNBIUM							

XVI	VIA
O 8 15.999 Кислород	S 16 32.066 Сера
Se 34 78.960 Селен	Te 52 127.600 Теллур
Po 84 208.982 Полоний	Uuh 116 Унунгексум

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM
------------------------------	---------------------------	---------------------------------	------------------------------	------------------------------

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM
----------------------------	----------------------------	---------------------------------	---------------------------	-----------------------------

5 10.811 B BORON	6 12.011 C CARBON	7 14.007 N NITROGEN	8 15.999 O OXYGEN	9 18.998 F FLUORINE	10 20.180 Ne NEON
13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICON	15 30.974 P PHOSPHORUS	16 32.065 S SULPHUR	17 35.453 Cl CHLORINE	18 39.948 Ar ARGON
30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SELENIUM	35 79.904 Br BROMINE
48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	52 127.60 Te TELLURIUM	53 126.90 I IODINE
80 200.59 Hg MERCURY	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATINE
112 (285) Uub UNUNBIUM		114 (289) Uuq UNUNQUADIUM			
65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERBIUM
71 174.97 Lu LUTETIUM					
97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM
					103 (262) Lr LAWRENCIUM

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.

However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

I. Халькогены. Общая характеристика

1. Общая характеристика

1.1. Строение атома (электронное).

ЭЛЕМЕНТОВ

1.2. Физико-химические свойства простых веществ.

1.3. Химические свойства, общие для всех элементов группы.

1.4. Различия в химических свойствах элементов одной группы.

1.5. Химические свойства простых веществ (отношение к H_2O , H_3O^+ , OH^- , O_2 , Hal_2).

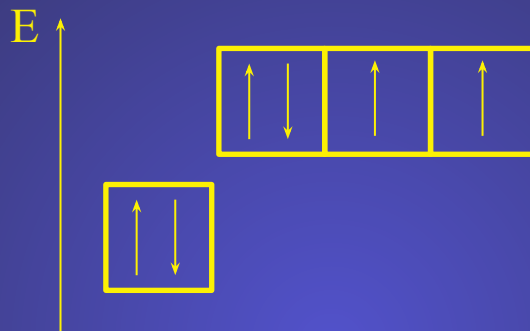
1.6. Распространённость в природе. История открытия. Методы получения.

1.7. Применение.

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.1. Строение атома (валентные подуровни).

XVI (VIA)
O, S, Se, Te, Po



Характерные степени окисления:

O: -II, -I, 0, (+II)

S: -II, 0, +IV, +VI

Se: -II, 0, +IV, +VI

Te: -II, 0, +II, +IV, +VI

Po: 0, +II, +IV

Степени окисления: все от -2 до +6 (кроме O). Устойчивые – чётные.

До завершения подуровня не хватает ⇒ склонность отдавать электроны двух электронов



Простые вещества – достаточно сильные окислители!

Простые вещества – неметаллы (кроме Po и Lv)!

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.2. Физико-химические свойства простых веществ



O₂
 $t_k = -182.98 \text{ }^\circ\text{C}$
 $d = 1.429 \text{ г/см}^3$



S₈
 $t_{\text{пл}} = 119.3 \text{ }^\circ\text{C}$
 $d = 2.07 \text{ г/см}^3$



Se
 $t_{\text{пл}} = 217 \text{ }^\circ\text{C}$
 $d = 4.79 \text{ г/см}^3$



Te
 $t_{\text{пл}} = 449.8 \text{ }^\circ\text{C}$
 $d = 6.25 \text{ г/см}^3$



Период полураспада – 102 года.

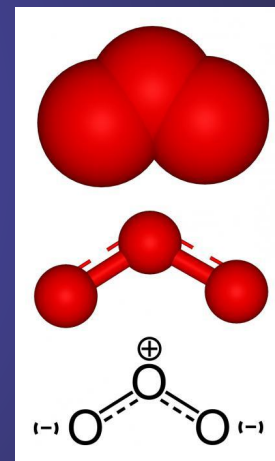
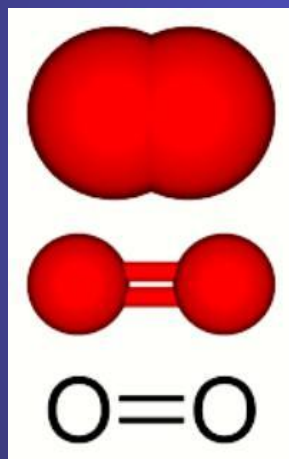
Po
 $t_{\text{пл}} = 254 \text{ }^\circ\text{C}$
 $d = 9.32 \text{ г/см}^3$

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.2. Физико-химические свойства простых веществ

Аллотропия и полиморфизм

Аллотропия – явление существования химического элемента в виде нескольких простых веществ (соединений).



Аллотропные модификации - разные соединения, разные вещества.



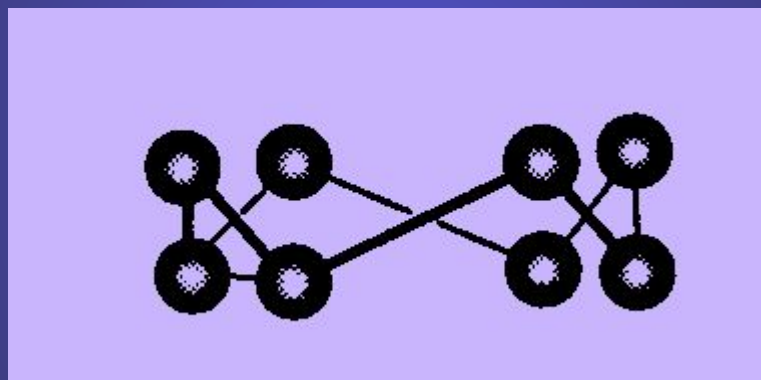
Обладают разными физико-химическими и химическими свойствами.

II. Химия халькогенов. Общая характеристика.

1.2. Физико-химические свойства простых веществ

Аллотропия и полиморфизм

Полиморфизм – явление существования одного соединения в виде двух или более веществ с разной кристаллической структурой.



Полиморфные модификации - одно соединение, разные вещества.



Обладают разными физико-химическими свойствами,
но близкими химическими свойствами.

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

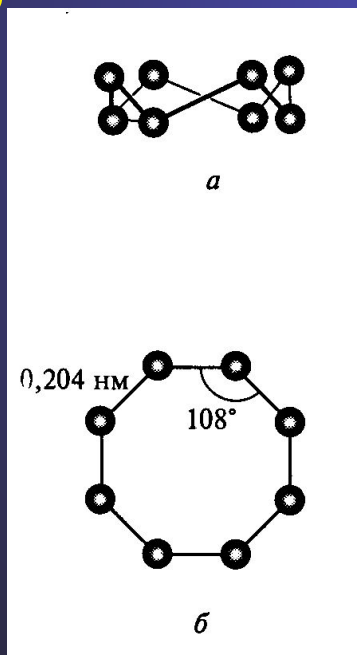
1.2. Физико-химические свойства простых веществ

Аллотропия и полиморфизм

S_8 и S_n (пластическая сера) – аллотропные модификации

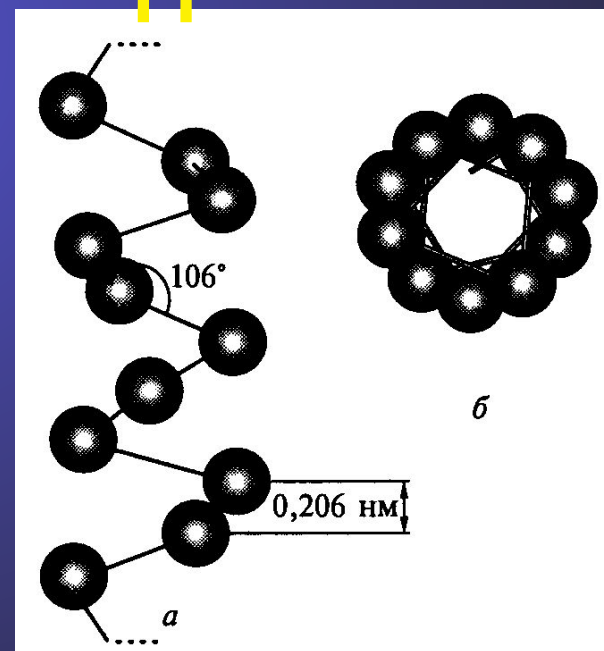
S_8

ромбическая сера



S_n

пластическая сера



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.2. Физико-химические свойства простых веществ

Элемент	Атомный радиус $r_a, \text{Å}$	Электроотрицательность χ	Потенциал ионизации $I_1, \text{В}$
O	0.7	3.50	13.61
S	1.04	2.60	10.36
Se	1.60	2.48	9.75
Te	1.70	2.02	9.01
Po	1.76	1.76	8.43

Электроотрицательность – условная величина, характеризующая относительную способность атома приобретать отрицательный заряд.

Потенциал ионизации – потенциал, необходимый для удаления электрона (в основном состоянии) из атома на бесконечность.

Потенциал ионизации – количественная мера электроположительности атома (способности приобретать положительный заряд).

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.3. Химические свойства, общие для всех элементов групп

А). Окислительные свойства простых веществ

окисление металлов:



Б). Восстановительные свойства простых веществ (S, Se, Te)



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.3. Химические свойства, общие для всех элементов групп

В). Кислотные свойства растворов халькогеноводородов (S, Se, Te)



Г). Кислотные свойства оксидов (S, Se, Te)



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.4. Различия в химических свойствах халькогенов

Период	Ряд	Группы элементов															
		A	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		B					
I	1											H 1 Водород			He 2 Гелий		
II	2	Li 3 Литий	Be 4 Бериллий	B 5 Бор	C 6 Углерод	N 7 Азот	O 8 Кислород	F 9 Фтор							Ne 10 Неон		
III	3	Na 11 Натрий	Mg 12 Магний	Al 13 Алюминий	Si 14 Кремний	P 15 Фосфор	S 16 Сера	Cl 17 Хлор							Ar 18 Аргон		
IV	4	K 19 Калий	Ca 20 Кальций	21 Sc 44,95 Скандий	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,94 Ванадий	24 Cr 51,99 Хром	25 Mn 54,93 Марганец	26 Fe 55,84 Железо	27 Co 58,93 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель						
	5	29 Cu 63,54 Медь	30 Zn 65,39 Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,92 Мышьяк	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,90 Бром							Kr 36 Криптон		
V	6	Rb 37 Рубидий	Sr 38 Стронций	39 Y 88,90 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,90 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [98] Технеций	44 Ru 101,0 Рутений	45 Rh 102,9 Родий	46 Pd 106,4 Палладий						
	7	47 Ag 107,8 Серебро	48 Cd 112,4 Кадмий	49 In 114,8 Индий	50 Sn 118,7 Олово	51 Sb 121,7 Сурьма	52 Te 127,6 Теллур	53 I 126,9 Иод							Xe 54 Ксенон		
VI	8	Cs 55 Цезий	Ba 56 Барий	57 La* 138,9 Лантан	72 Hf 178,4 Гафний	73 Ta 180,9 Тантал	74 W 183,8 Вольфрам	75 Re 186,2 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,2 Иридий	78 Pt 195,0 Платина						
	9	79 Au 196,9 Золото	80 Hg 200,5 Ртуть	81 Tl 204,3 Таллий	82 Pb 207,2 Свинец	83 Bi 208,9 Висмут	84 Po 209,9 Полоний	85 At 209,9 Астат							Rn 86 Радон		
VII	10	Fr 87 Франций	Ra 88 Радий	89 Ac** Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [263] Дубний	106 Sg [263] Сиборгий	107 Bh [262] Борий	108 Hs [265] Хассий	109 Mt [266] Мейтнерий	110 []						

2 период: очень маленький размер атомов, отсутствие d-орбиталей

сверху вниз по группе усиливаются восстановительные свойства

6,7 периоды: наличие заполненных f-орбиталей (для p-элементов)

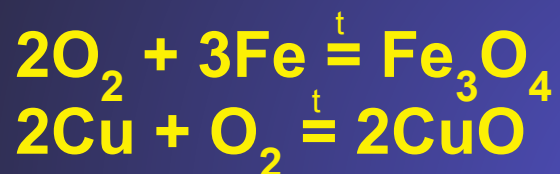
Акти- ноиды	Ce 58 140,1 Церий	Pr 59 140,9 Празеодим	Nd 60 144,2 Неодим	Pm 61 144,9 Прометий	Sm 62 150,3 Самарий	Eu 63 151,9 Европий	Gd 64 157,2 Гадолий	Tb 65 158,9 Тербий	Dy 66 162,5 Диспрозий	Ho 67 164,9 Гольмий	Er 68 167,2 Эрбий	Tm 69 168,9 Тулий	Yb 70 173,0 Иттербий	Lu 71 174,9 Лютеций
Ланта- ноиды	Th 90 232,0 Торий	Pa 91 231,0 Протактиний	U 92 238,0 Уран	Np 93 237,0 Нептуний	Pu 94 244,0 Плутоний	Am 95 243,0 Америций	Cm 96 247,0 Кюрий	Bk 97 247,0 Берклий	Cf 98 251,0 Калифорний	Es 99 252,0 Эйнштейний	Fm 100 257,0 Фермий	Md 101 258,0 Менделевий	No 102 259,1 Нобелий	Lr 103 260,1 Лоуренсий

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

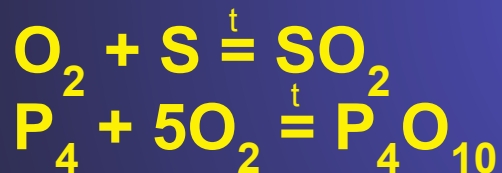
1.4. Различия в химических свойствах халькогенов

А). Очень высокая окислительная способность кислорода

окисление металлов:



окисление неметаллов:



окисление органических веществ:

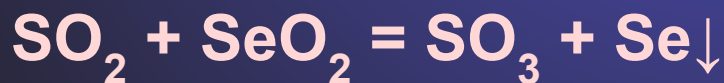
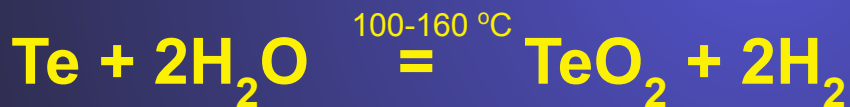


(в чистом (особенно жидком) кислороде реакции часто идут со взрывом!)

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.4. Различия в химических свойствах халькогенов

Б). Увеличение восстановительных свойств простых веществ сверху вниз по группе



O	8
	15.999
Кислород	
S	16
	32.066
Сера	
Se	34
	78.960
Селен	
Te	52
	127.600
Теллур	
Po	84
	208.982
Полоний	



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.5. Химические свойства простых веществ

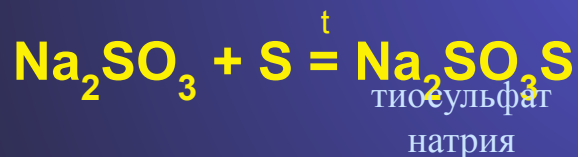
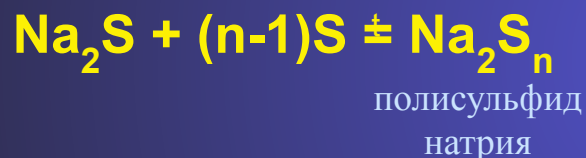
А). С водой и кислотами - неокислителями не взаимодействуют (кроме Те)

Б). Реагируют с растворами щелочей

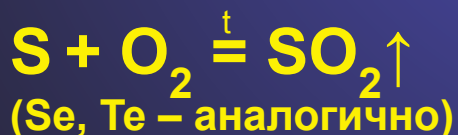


сульфид
натрия

сульфит
натрия



В). Окисляются кислородом воздуха при нагревании



Г). Реагируют с галогенами (кроме O₂)



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Нахождение в природе

КИСЛОРОД: 47.2% – самый распространённый на Земле элемент!

В атмосферном воздухе – 23.15% (по массе) или 20.93% (по объёму).

В воде – 85.82% (по массе). В минералах и горных породах – более 50% (по массе).

В живых организмах – около 65% (по массе).

Кислород – незаменимый элемент для живых организмов.



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Нахождение в природе

СЕРА: 0.05%

Встречается в самородном виде. В виде соединений – в морской воде (сульфаты), во многих минералах (сульфиды, сульфаты). Также встречается в природных газах, нефтях, углях. В живых организмах (белки).

Сера – незаменимый элемент для живых организмов.



САМОРОДНАЯ СЕРА

ПИРИТ (FeS_2)

ГИПС ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
(«розы пустыни»)

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Нахождение в природе

СЕЛЕН: $6.0 \cdot 10^{-5} \%$, редкий элемент, в рассеянном виде.

Собственные минералы очень редки. Следы селена присутствуют во многих сульфидных минералах. Важный микроэлемент для живых организмов.

ТЕЛЛУР: $1 \cdot 10^{-6} \%$, редкий элемент.

Основные минералы: самородный Te, теллуриды Au, Ag, Bi, теллуриты и теллураты железа, TeO_2 .



САМОРОДНЫЙ СЕЛЕН

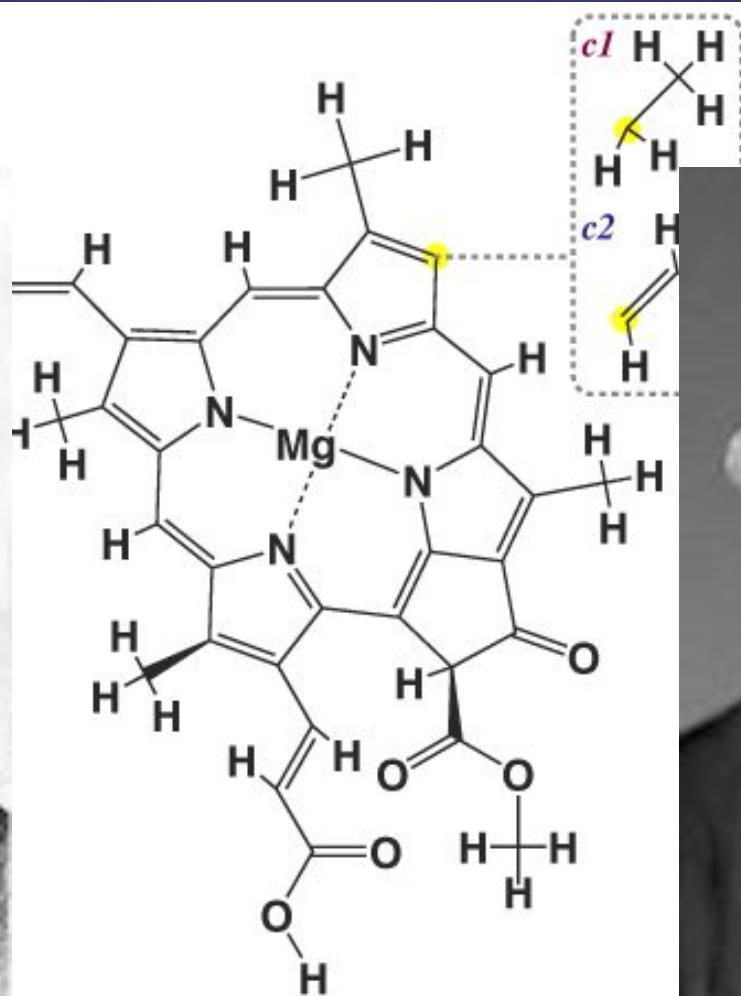


САМОРОДНЫЙ ТЕЛЛУР

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Получение

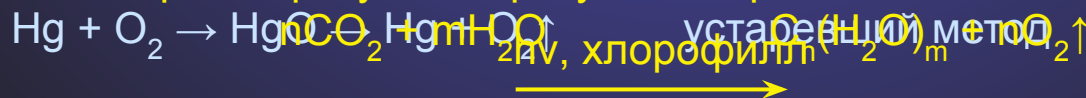
O_2 : впервые получен Кавендишем (1774 г.) и Антуаном Лавуазье



74 г.) и



В природе кислород образуется в результате фотосинтеза в хлоропластах растений:



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Получение

O₃: впервые получен Шёнбейном в 1840 г. öζω - пахну

Современные методы получения:

1. В тлеющем электрическом разряде (в озонаторах)



Образуется при грозовых разрядах, в процессах с образованием атомарного кислорода (разложение перекисей, окисление фосфора, электролиз кислородсодержащих кислот и т.д.).

Озон – сильнейший яд!

ПДК = 10⁻⁵ % (~0.1 мл/м³)

II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Получение

S₈ известна с древнейших времён.

Современные методы получения:

Промышленные методы:

1. выплавка самородной серы;
2. из сероводорода промышленных, нефтяных и природных газов:
3. $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Лабораторные методы:

1. $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{S}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

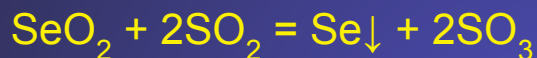
II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Получение

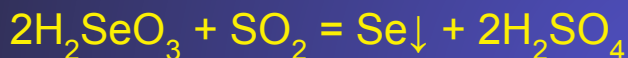
Se: открыт Йёнсом Якобом Берцелиусом в 1817 г. в шламах сернокислотного производства.

Современные методы получения:

1. Промышленный метод – из медьэлектролитных шламов:



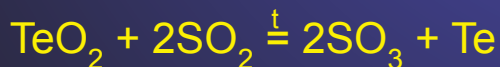
2. Лабораторный метод:



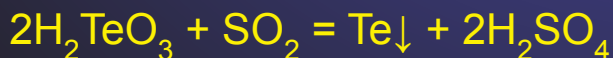
Te: открыт в 1782 г. Ф. Мюллером в 1782 г., получен М. Клапротом в 1798 г.

Современные методы получения:

1. Промышленный метод – из медьэлектролитных шламов и отходов свинцово-цинкового производства:



2. Лабораторный метод:



II. Химия халькогенов. Общая характеристика

1.6. Получение

Po: открыт Марией Склодовской-Кюри и Пьером Кюри в 1898 г. в смоляной обманке.

Современные методы получения:

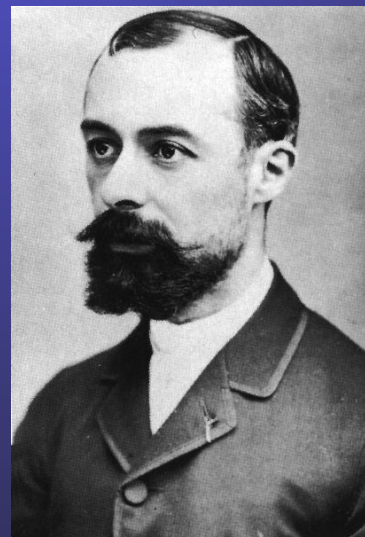
1. Из отходов переработки урановых руд



2. Облучение металлического висмута протонами



98 % мирового производства полония приходится на Россию.



II. Химия галогенов. Общая характеристика

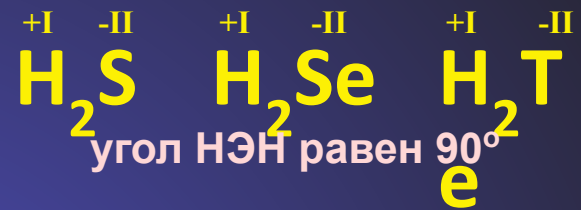
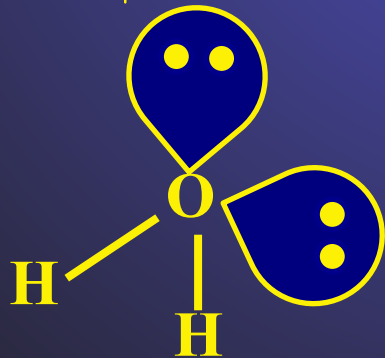
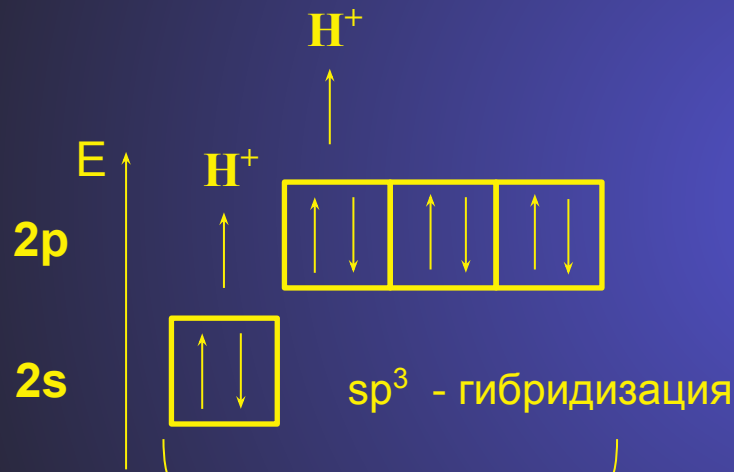
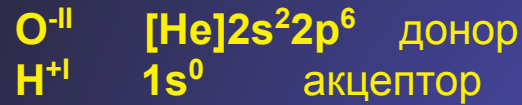
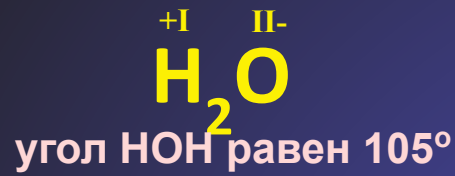
1.7. Применение

- O:**
- дыхание растений и животных
 - металлургия
 - сварка и резка металлов
 - окислители ракетных топлив (жидкий O_2 , H_2O_2 , O_3)
 - очистка воды (озонирование)
 - химическая промышленность
 - транспорт (окисление топлива)
- S:**
- необходимый для жизнедеятельности элемент
 - химическая промышленность (производство H_2SO_4)
 - производство резины (вулканизация каучука)
 - производство спичек и дымного пороха, пиротехники (S)
 - получение фосфорных удобрений (H_2SO_4)
 - производство моющих средств (H_2SO_4)
 - производство полимеров и синтетических волокон (H_2SO_4)
 - пищевая промышленность (производство сахара, растительных масел и жиров)
 - производство люминофоров и ФЭУ (сульфиды Zn, Cd)
- Se:**
- электроника (выпрямители, фотоэлементы, полупроводники)
 - производство резины повышенной эластичности и износостойкости
- Te:**
- цветная металлургия (легирование свинца)

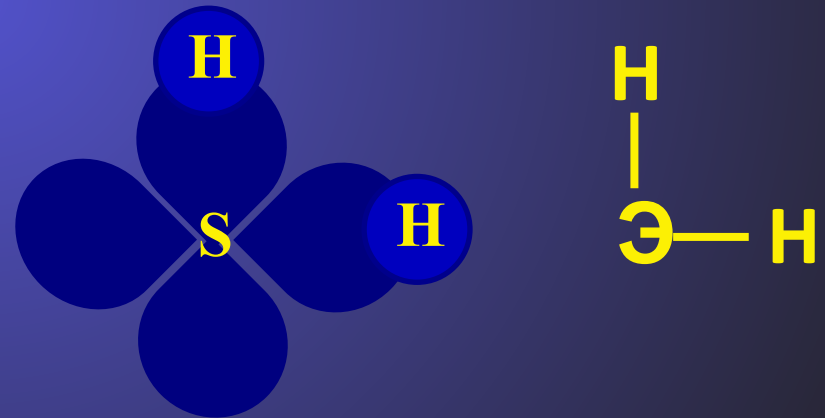
II. Химия халькогенов. Водородные соединения

1.1. Халькогеноводороды.

А. Строение.



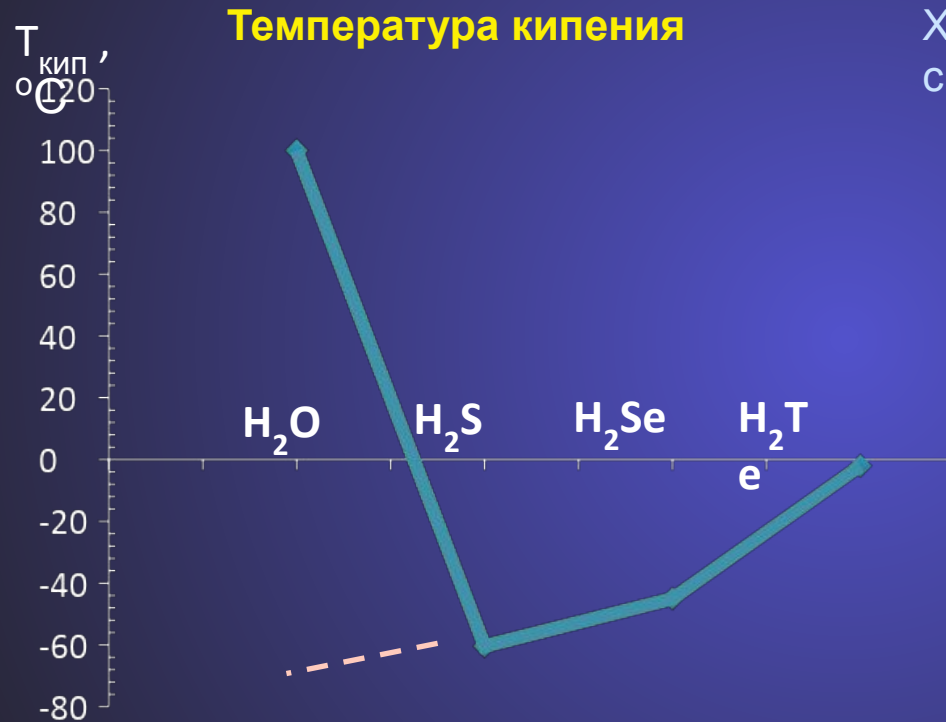
Гибридизации нет!



В образовании связи участвуют только p-орбитали атома серы

II. Химия халькогенов. Водородные соединения

Б. Физико-химические свойства.



Причина немонотонности- водородные связи между молекулами H_2O .

Халькогеноводороды – бесцветные газы с очень неприятным запахом.



Чем сильнее взаимодействие между молекулами жидкости, тем выше температура кипения.

Дальнейший монотонный рост- результат увеличения размера молекул $\text{H}_2\text{Э}$ и, как следствие, усиление межмолекулярного взаимодействия.

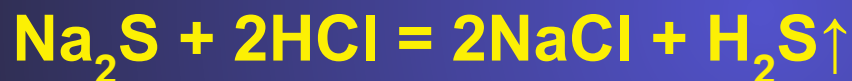
II. Химия халькогенов. Водородные соединения

В. Получение.

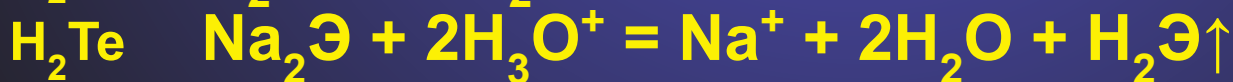
H_2S 1. Промышленный методы:

побочный продукт очистки нефти, природных и промышленных газов

2. Лабораторные методы:



парафин



I. Химия халькогенов. Водородные соединения

В. Химические свойства.

1) .Протолиз:

Вода – универсальный растворитель.

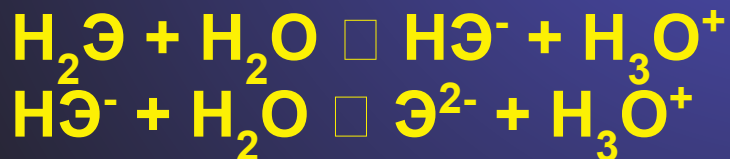
Вода – амфолит:



автопротолиз воды

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(10^{-7}) = 7$$

H_2S , H_2Se , H_2Te – слабые кислоты:

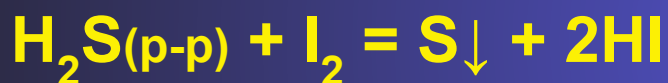
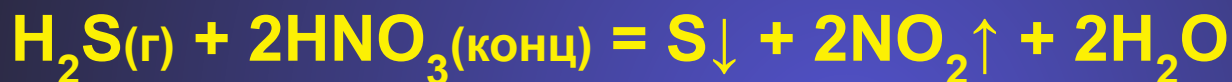


	H_2S	H_2Se	H_2Te
$K_{\text{к1}}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
$K_{\text{к2}}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$6.8 \cdot 10^{-13}$

II. Химия халькогенов. Водородные соединения

В. Химические свойства (продолжение).

2). Сильные восстановительные свойства (кроме H_2O):



	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$E^\circ \text{ Э}^\circ, \text{H}^+/\text{H}_2\text{Э}$	+1.23	+0.14	-0.40	-0.72

→
Восстановительные свойства

Халькогеноводороды – сильнейшие яды!

II. Химия халькогенов. Сульфиды.

1.2. Сульфиды

А. Получение



прямой синтез из элементов



взаимодействие H_2S с металлами



восстановление сульфатов



взаимодействие H_2S со щелочами



обменное взаимодействие



обменное взаимодействие

Б. Растворимость

I	II	III	IV
Растворимые в воде	Растворимые в разб. кислотах (ПР > 10^{-24})	Нерастворимые в разб. кислотах (ПР < 10^{-24})	Растворимые в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
сульфиды ЩМ, ЩЗМ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	MnS , FeS , ZnS , CoS , NiS , Ti_2S_3 , La_2S_3 и др.	CdS , Ag_2S , HgS , CuS , PbS , SnS , Bi_2S_3 и др.	As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 , GeS_2 , MoS_3 , As_2S_5 , Sb_2S_5

II. Химия халькогенов. Сульфиды.

1.2. Сульфиды

Задача 1.

Рассчитайте молярную концентрацию сероводорода в насыщенном растворе при 0 °С, если его растворимость составляет 467 мл / 100 г H₂O.

Задача 2.

Рассчитайте молярную концентрацию сероводорода в насыщенном растворе при 20 °С, если его растворимость составляет 258 мл / 100 г H₂O.

Задача 3.

Рассчитайте молярную концентрацию сульфид-ионов в насыщенном растворе сероводорода при 20 °С и рН этого раствора.

Задача 4.

Рассчитайте молярную концентрацию сульфид-ионов в насыщенном растворе сероводорода при 20 °С, если рН раствора равен 1.

Задача 5.

Определите, выпадет ли осадок сульфида марганца при насыщении раствора MnSO₄ сероводородом при 20 °С.

II. Химия халькогенов. Сульфиды.

В. Гидролиз

Обратимый гидролиз:



Необратимый гидролиз:



Такие сульфиды получить в водном растворе нельзя!

Синтез - из элементов: $2\text{Al} + 3\text{S} \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{S}_3$

Г. Восстановительные свойства



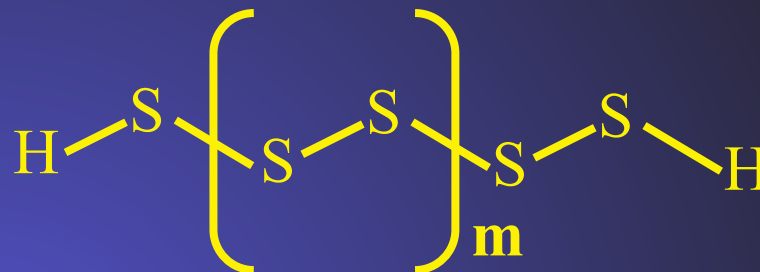
II. Химия халькогенов. Водородные соединения

1.3. Сульфаны и полисульфиды.



H_2S_5 - пентасульфид

Жёлтые жидкости с удушливым запахом



А. Получение

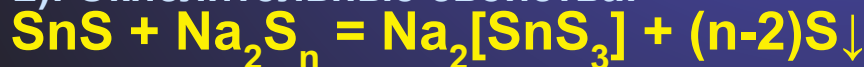


Б. Химические свойства

1). При нагревании и хранении разлагаются:



2). Окислительные свойства:



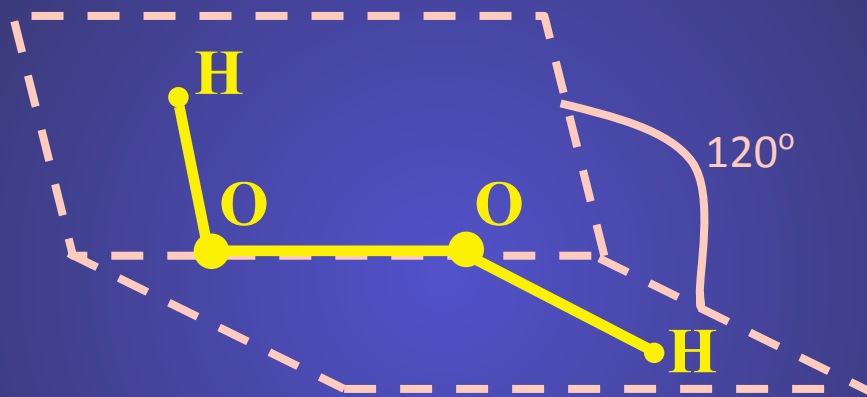
3). Восстановительные свойства:



II. Химия халькогенов. Водородные соединения.

1.4. Пероксид водорода

А. Строение и физико-химические свойства.



Бесцветная вязкая жидкость.

$d = 1.44 \text{ г/см}_3$; $T_{\text{пл}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением)

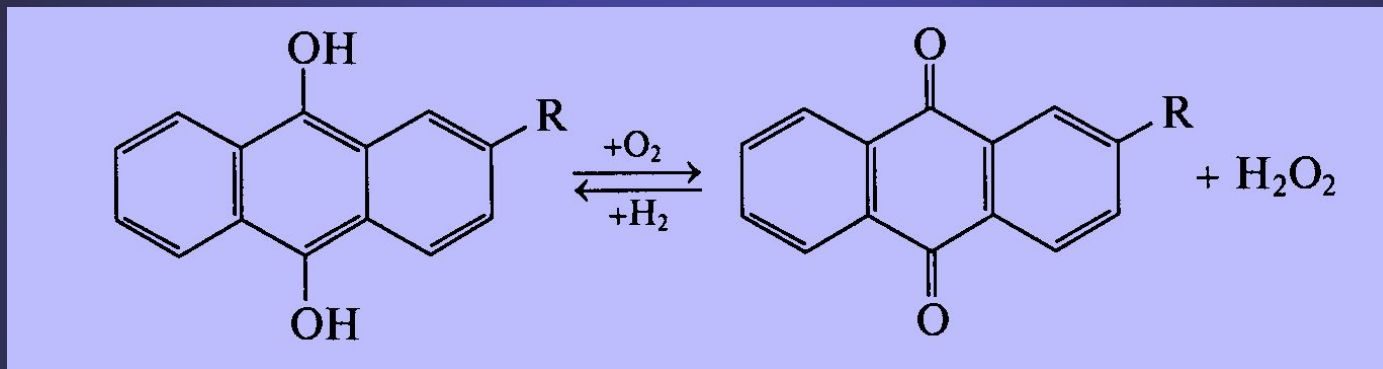
30%-ный водный раствор (пергидроль)

II. Химия халькогенов. Пероксид водорода.

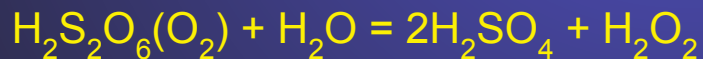
Б. Получение.

1. Промышленные методы:

1). Окисление гидрохинонов кислородом воздуха:



2). Электролиз серной кислоты:



2. Лабораторный метод:



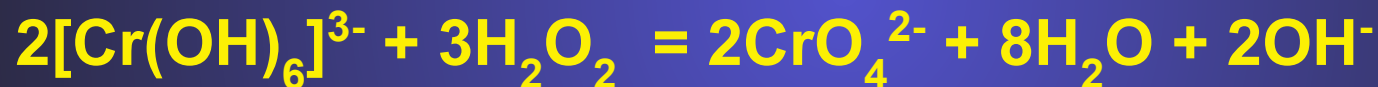
II. Химия халькогенов. Пероксид водорода.

В. Химические свойства.

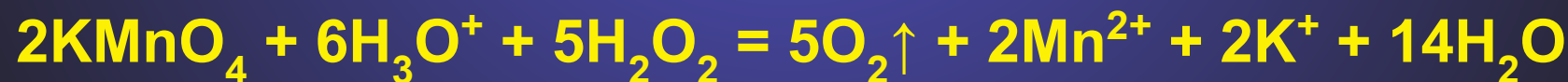
1). Протолиз:



2). Окислительные свойства:



3). Восстановительные свойства:



II. Химия халькогенов. Кислородные соединения

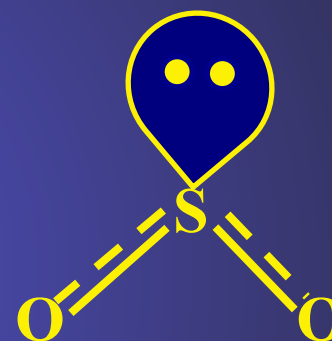
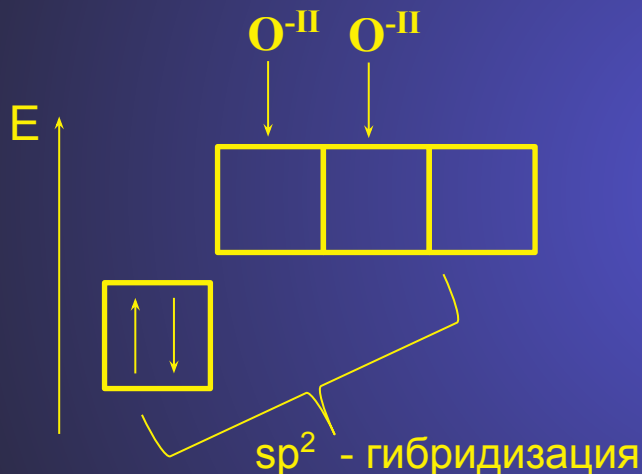
Кислородные соединения

1.1. Оксиды ЭО₂. Кислоты Н₂ЭО₃.

А. Строение и физико-химические свойства

S^{+IV} [Ne]3s²3p⁰ акцептор

O^{-II} [He]2s²2p⁶ донор



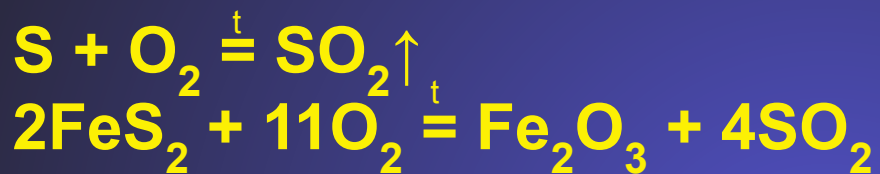
незавершённый треугольник

	Цвет	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	d, г/см ³
SO ₂	бесцветный	-75	-10.5	2.93·10 ⁻³
SeO ₂	белый	340-390	?	3.95
TeO ₂	белый	733	~1260	5.87

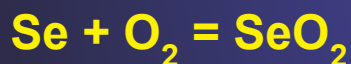
II. Химия халькогенов. Оксиды ЭО₂

Б. Получение

1. Промышленные методы:



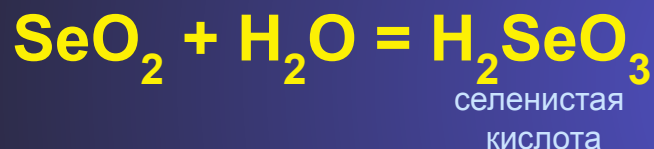
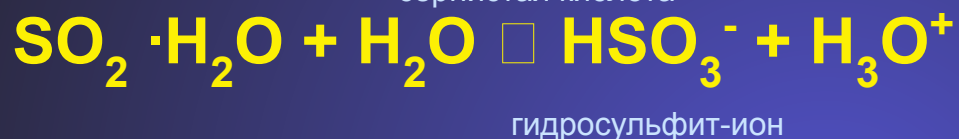
2. Лабораторные методы:



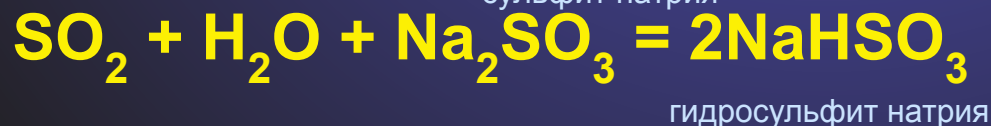
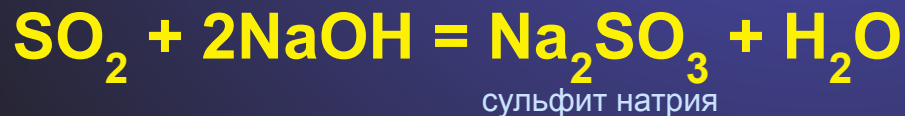
II. Химия халькогенов. Оксиды ЭО₂

В. Химические свойства

1). Взаимодействие с водой:



2). Кислотные свойства:



По правилу Поллинга:

$$N_{\text{O}} - N_{\text{H}} = 3 - 2 = 1$$



слабые кислоты

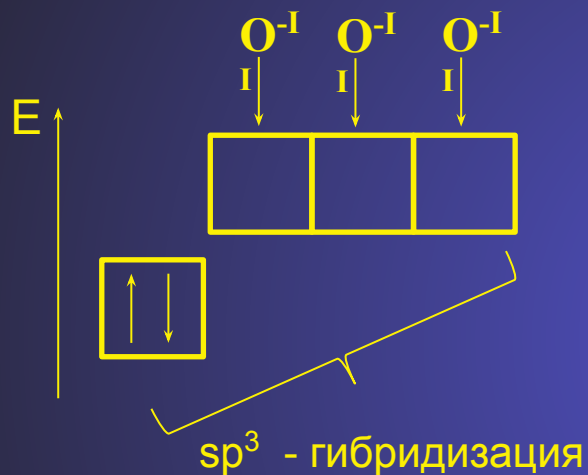
TeO₂ – амфотерен!

II. Химия халькогенов. Оксиды ЭО₂

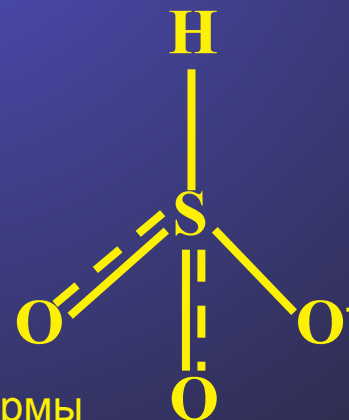
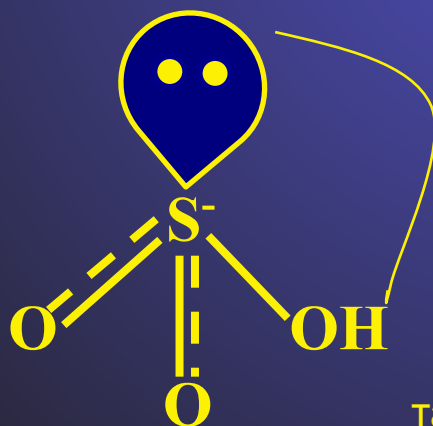
Строение сульфит- и гидросульфит-ионов

S^{+IV} [Ne]3s²3p⁰ акцептор

O^{-II} [He]2s²2p⁶ донор



незавершённый тетраэдр

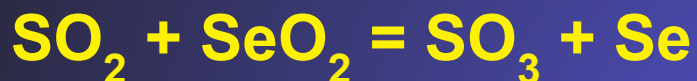
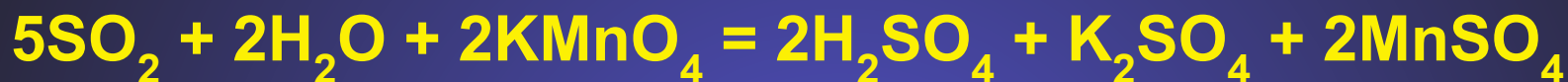


таутомерные формы

II. Химия халькогенов. Оксиды ЭО₂

В. Химические свойства (продолжение)

3). Восстановительные свойства:

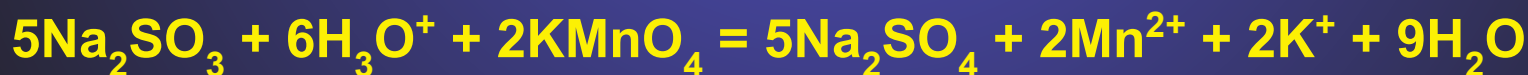


4). Окислительные свойства:



В реакциях с сильными восстановителями

Аналогичные свойства проявляют сернистая кислота и её соли:



ДИТИОНИТ
цинка

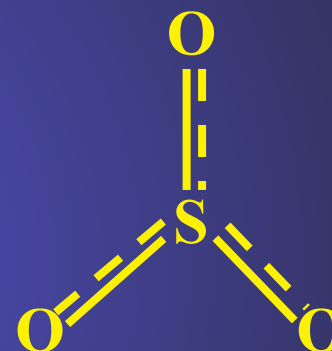
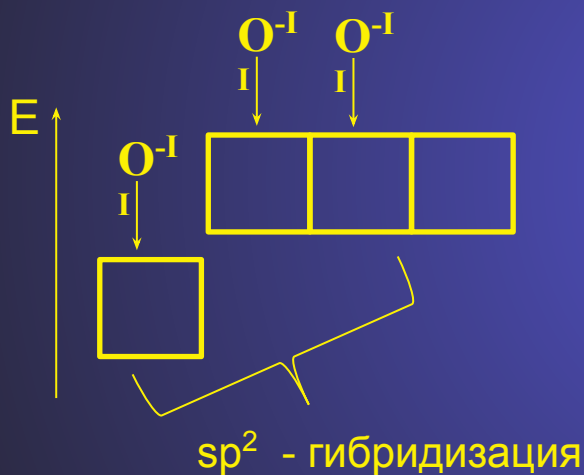
II. Химия халькогенов. Кислородные соединения

1.2. Оксиды ЭО₃

А. Строение и физико-химические свойства

S^{+VI} [Ne]3s⁰3p⁰ акцептор

O^{-II} [He]2s²2p⁶ донор



правильный треугольник

	Цвет	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$d, г/см^3$
SO₃	белый	17 / 32 / 64	44.5	1.92
SeO₃	белый	118.5	разлагается	3.6
TeO₃	бурый / серый	разлагается	-	5.08 / 6.21

II. Химия халькогенов. Оксиды ЭО₃

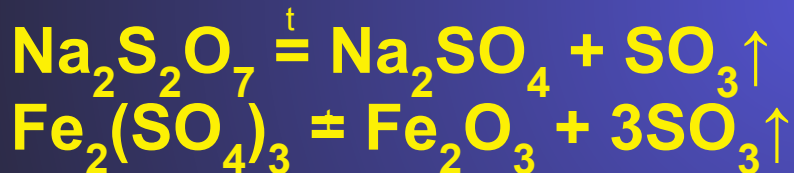
Б. Получение

1. В промышленности:



Катализаторы: Pt, V₂O₅ + K₂O

2. В лаборатории:

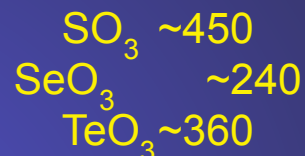


II. Химия халькогенов. Оксиды ЭО₃

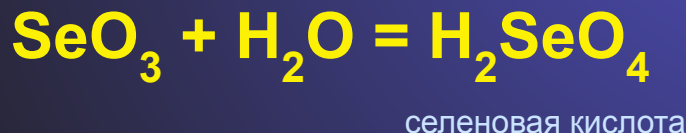
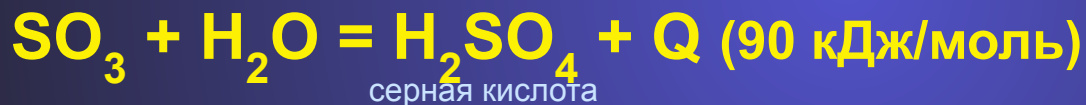
В. Химические свойства

1). Термическое разложение:

Температура разложения, °С:



2). Взаимодействие с водой:



TeO₃ с водой практически не взаимодействует

II. Химия халькогенов. Оксиды ЭО₃

В. Химические свойства (продолжение)

3). Кислотные свойства:



4). Окислительные свойства:



Сильные окислители

$\text{SO}_3 < \text{SeO}_3 > \text{TeO}_3$
окислительная способность

Смеси SeO₃ с органическими веществами взрываются!

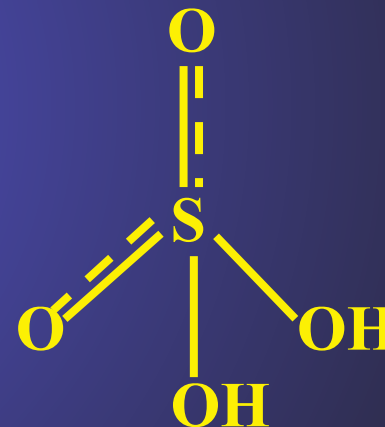
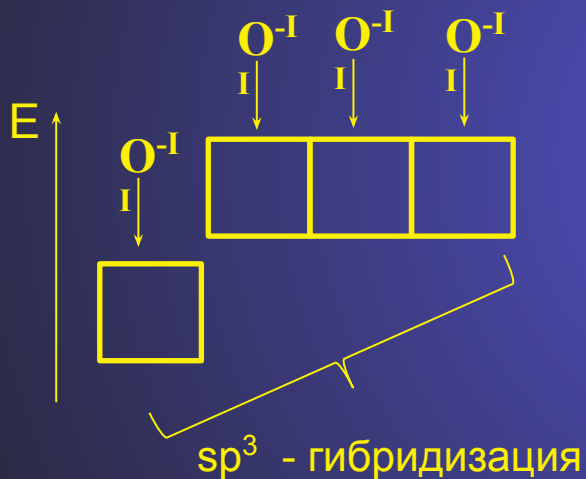
II. Химия халькогенов. Кислородные соединения

2. Кислоты H_2EO_4

А. Строение и физико-химические свойства

S^{+VI} $[Ne]3s^03p^0$ акцептор

O^{-II} $[He]2s^22p^6$ донор



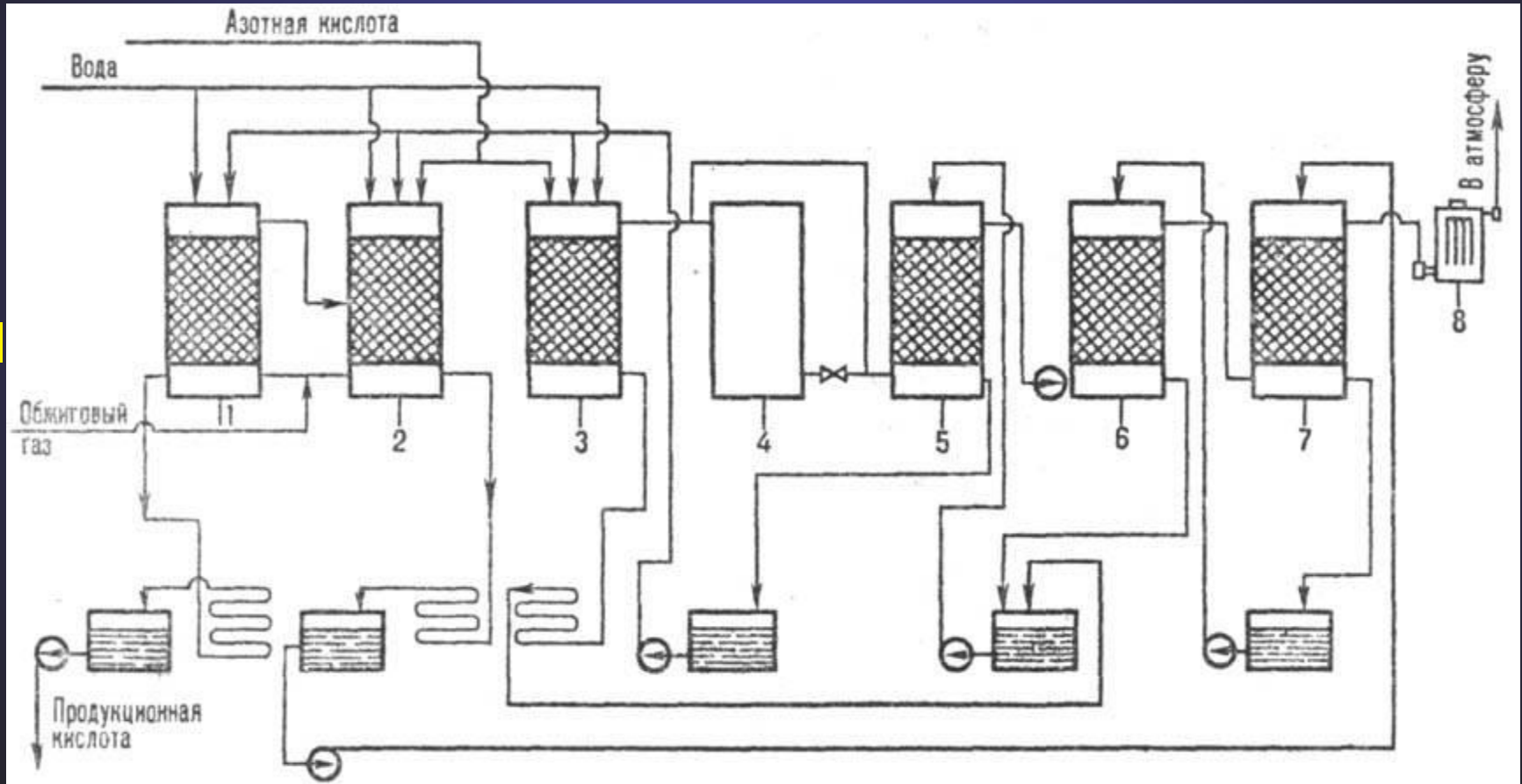
H_2SO_4 – бесцветная тяжёлая маслянистая жидкость ($T_k = 279.6$ °C);

H_2SeO_4 и H_2TeO_4 – бесцветные кристаллические вещества.

II. Химия халькогенов. Кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_4$

Б. Получение H_2SO_4

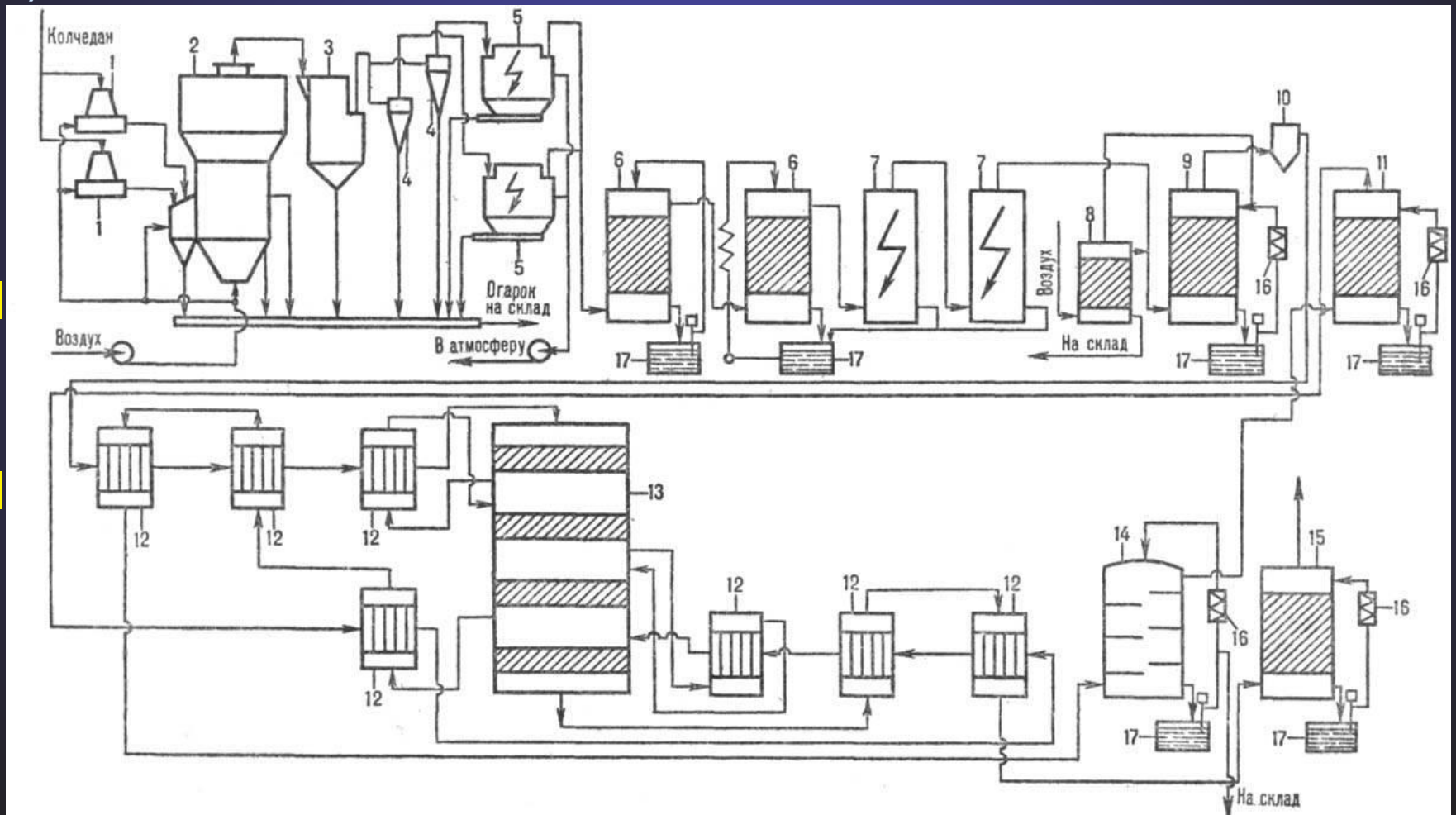
1). Камерный метод (башенный, нитрозный).



II. Химия халькогенов. Кислоты H_2EO_4

Б. Получение H_2SO_4

2). Контактный метод.



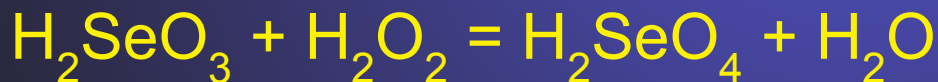
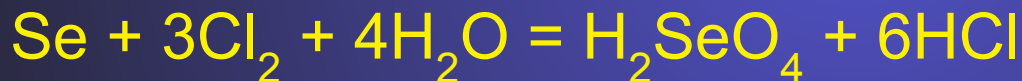
II. Химия халькогенов. Кислоты $\text{H}_2\text{ЭО}_4$

Б. Получение H_2SO_4

3). Купоросный метод



В. Получение H_2SeO_4 и H_2TeO_4



II. Химия халькогенов. Кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_4$

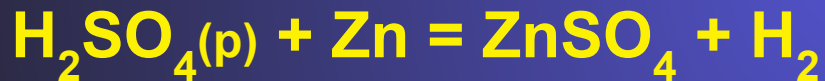
Г. Химические свойства

1). Протолиз:



сильные кислоты

2). Кислотные свойства:



в разбавленном виде –
кислоты-неокислители.

II. Химия халькогенов. Кислоты H_2EO_4

Г. Химические свойства

3). Окислительные свойства:



В концентрированном виде – сильные окислители!

Окислительная способность: $H_2SO_4 < H_2SeO_4 > H_2TeO_4$



4). Водоотнимающие свойства H_2SO_4

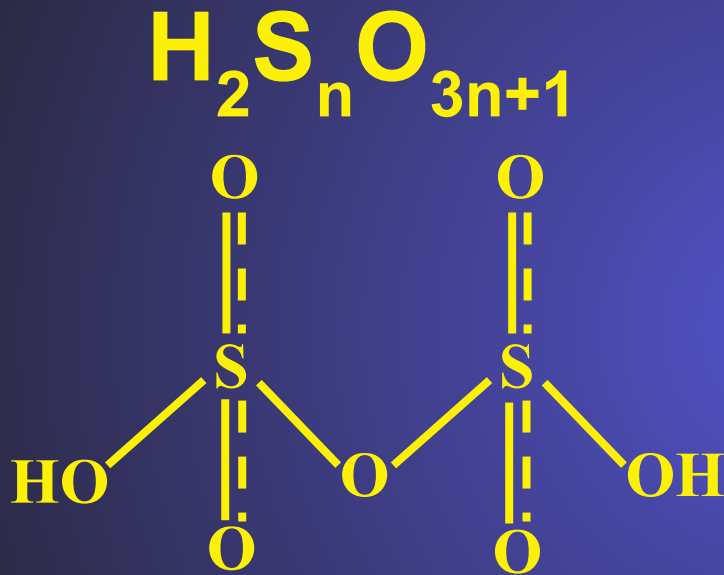


обугливание органических соединений
(дегидратация)

II. Химия халькогенов. Кислородные соединения

3. Дисерная и полисерные кислоты

А. Строение и физико-химические свойства



полисерные кислоты -
бесцветные маслянистые жидкости

полисульфаты – бесцветные
кристаллические вещества

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – дисерная (пиросерная) кислота

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – дисульфат (пиросульфат калия)

II. Химия халькогенов. Кислородные соединения

Дисерная кислота и дисульфаты

Б. Получение



В. Химические свойства

1). В водных растворах:



свойства в водных растворах
идентичны свойствам H_2SO_4 и KHSO_3

2). В твёрдом виде:



перевод инертных оксидов
в растворимое состояние

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

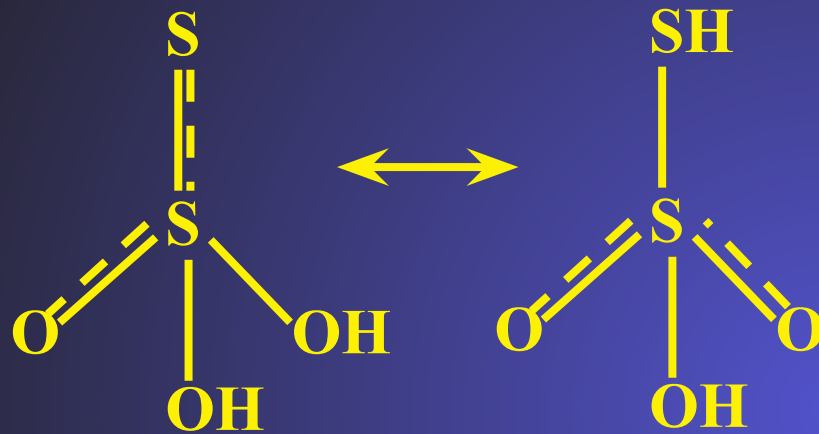
16 (VIA) группы

Лектор: доц., к.х.н. Дорохов Андрей Викторович

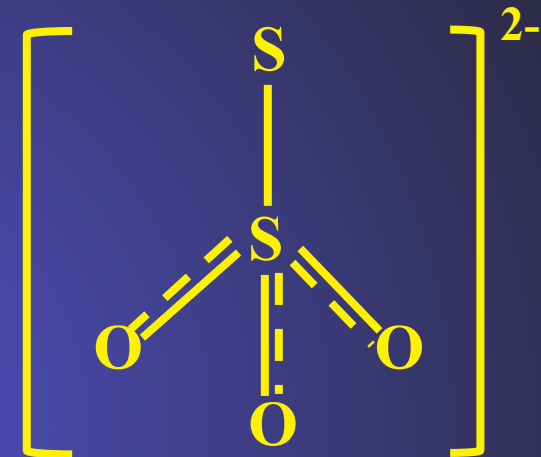
II. Химия халькогенов. Кислородные соединения

3. Тиосерная кислота и тиосульфаты

А. Строение и физико-химические свойства



бесцветная маслянистая жидкость



бесцветные кристаллические вещества

Б. Получение



II. Химия халькогенов. Тиосульфаты

В. Химические свойства

1). Термическое разложение



2). Разложение в кислой среде

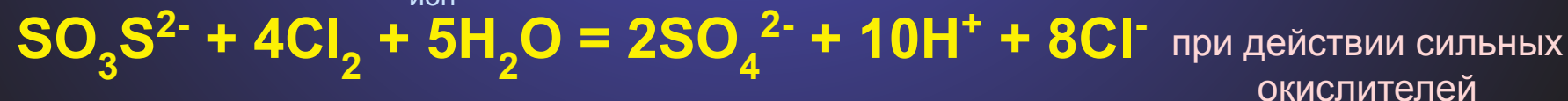


3). Восстановительные свойства



тетратионат-
ион

при действии слабых
окислителей



при действии сильных
окислителей

II. Химия халькогенов. Тиосульфаты

В. Химические свойства

3). Окислительные свойства

при действии сильных восстановителей



4). Комплексообразующие свойства



бис(тиосульфато)аргентат-ион

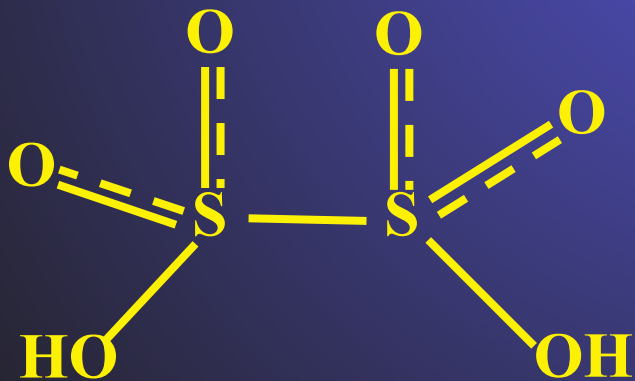
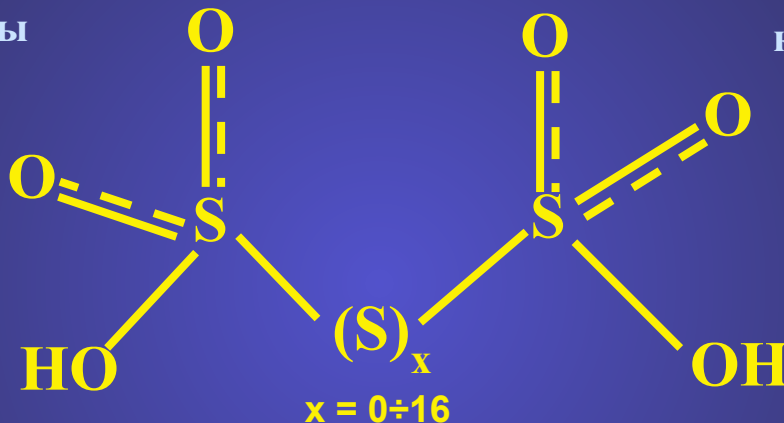
II. Химия халькогенов. Кислородные соединения

4. Политионовые кислоты и политионаты

A. Строение и физико-химические свойства

политионовые кислоты -
желтовато-зелёные растворы

политионаты – бесцветные
кристаллические вещества



дителионовая кислота



тетрайтионовая кислота

II. Химия халькогенов. Политионаты

Б. Получение



II. Химия халькогенов. Политионаты

В. Химические свойства

1). Термическое разложение



медленное разложение при хранении



2). Восстановительные свойства



при действии сильных окислителей

3). Окислительные свойства

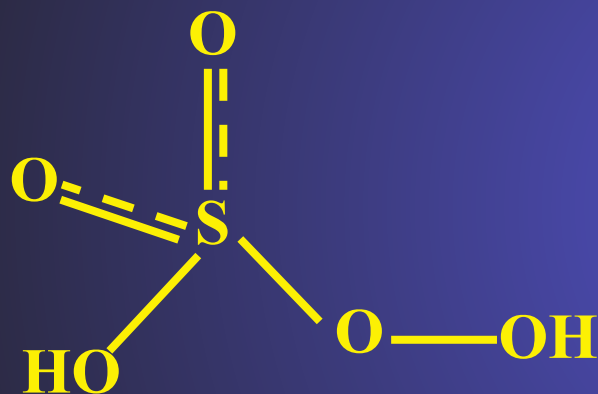


при действии сильных восстановителей

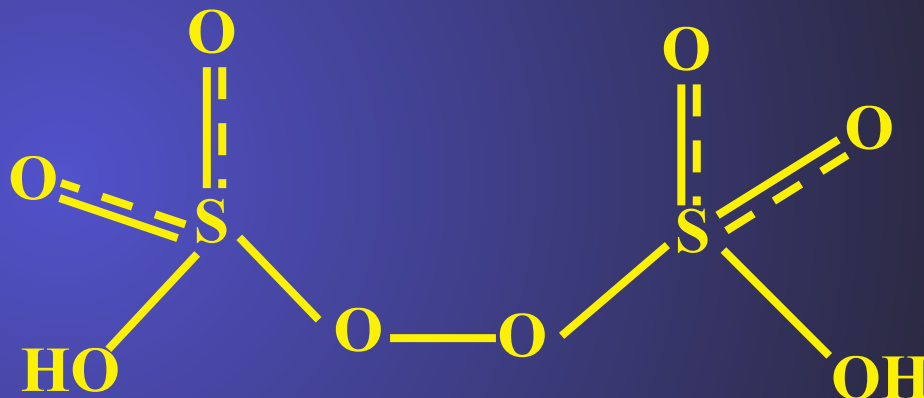
II. Химия халькогенов. Кислородные соединения.

5. Пероксокислоты

А. Строение и физико-химические свойства



пероксомonosерная кислота
(кислота Каро)



пероксодисерная кислота

Бесцветные кристаллические вещества. H_2SO_5 в кристаллическом виде взрывоопасна!

II. Химия халькогенов. Пероксокислоты.

Б. Получение



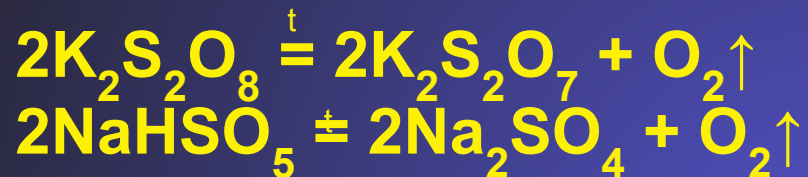
электролиз серной кислоты или
сульфатов



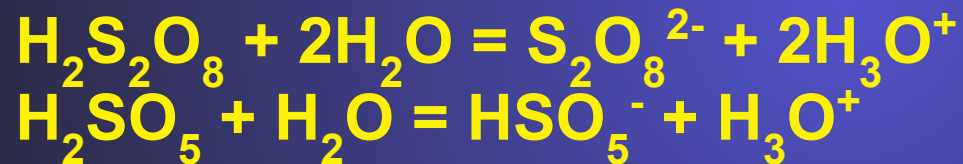
II. Химия халькогенов. Пероксокислоты.

В. Химические свойства

1). Термическое разложение

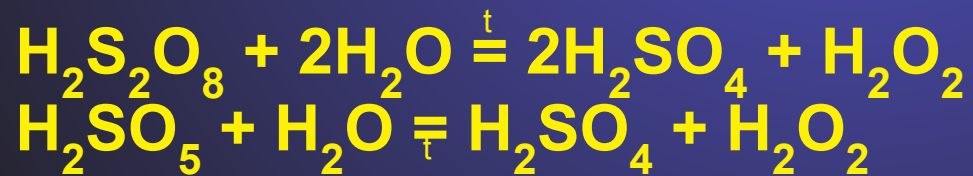


2). Протолиз



на холоду

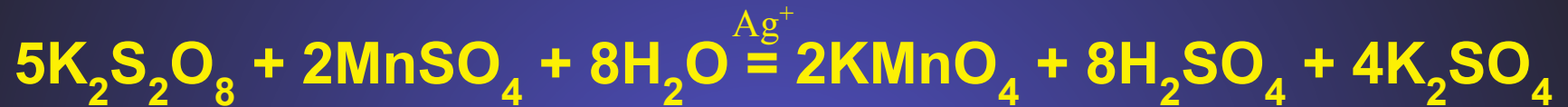
3). Взаимодействие с водой



II. Химия халькогенов. Пероксокислоты

В. Химические свойства (продолжение)

4). Окислительные свойства



II. Химия халькогенов. Сульфиды.

1.2. Сульфиды

Задача 1.

Рассчитайте молярную концентрацию сероводорода в насыщенном растворе при 0 °С, если его растворимость составляет 467 мл / 100 г H₂O.

Задача 2.

Рассчитайте молярную концентрацию сероводорода в насыщенном растворе при 20 °С, если его растворимость составляет 258 мл / 100 г H₂O.

Задача 3.

Рассчитайте молярную концентрацию сульфид-ионов в насыщенном растворе сероводорода при 20 °С и рН этого раствора.

Задача 4.

Рассчитайте молярную концентрацию сульфид-ионов в насыщенном растворе сероводорода при 20 °С, если рН раствора равен 1.

Задача 5.

Определите, выпадет ли осадок сульфида марганца при насыщении раствора MnSO₄ сероводородом при 20 °С.