

Лекция 1

**Химия элементов 16 группы
(продолжение)**

Химия элементов 15 группы

Лекция 11

**Химия элементов 16 группы (продолжение).
Химия элементов 15 группы.**

Бинарные соединения кислорода

■ Оксиды O^{2-}

ст. ок. -2 (все элементы, кроме He, Ne, Ar, F)

Классификация оксидов

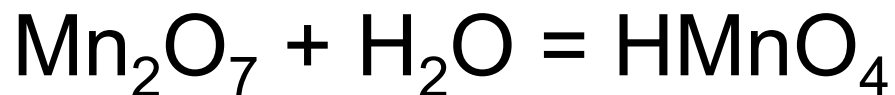
- **по кислотно-основным свойствам** (кислотные, основные, амфотерные и безразличные)
- **по типу химической связи** (металлоподобные, ионные, ковалентные)

Оксиды

- **Кислотные оксиды** –

оксиды неметаллов и металлов в высоких ст. ок.

имеют молекулярную или атомарную структуру



- **Основные оксиды** –

оксиды ЩМ, ЩЗМ и РЗМ –ионные,



p- и *d*-металлы в низких с. ок. (+1) и (+2)

ковалентный вклад

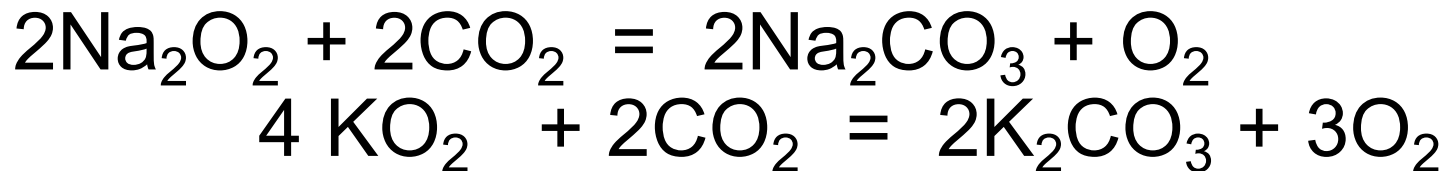
- **Амфотерные оксиды** –

оксиды металлов Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3

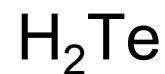
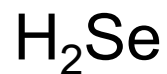
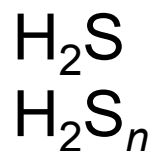
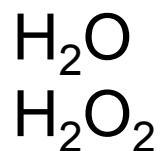
Бинарные соединения кислорода

- **Оксиды** O^{2-} ст. ок. -2
- **Пероксиды** O_2^{2-} ст. ок. -1 (Na_2O_2 , BaO_2)
группа $-O-O-$ во многих соединениях
персульфат-ион $S_2O_8^{2-}$ сильные окислители
- **Супероксиды** O_2^- (MO_2 , M – только K, Rb и Cs)
- **Озониды** O_3^- (MO_3 , M – только K, Rb и Cs)

Применение



Водородные соединения элементов 16 группы



Свойство	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Температура плавления, °C	0	-85,6	-65,7	-51,0
Температура кипения, °C	100	-60,3	-45,5	-1,8
Энергия связи, кДж/моль	421,8	381	276	238
Угол Н-Э-Н	104,5°	92°	91°	90°
$\Delta_f G^\circ 298$, кДж/моль	-237,2	-33,8	19,7	85,1

Водородные соединения

Водные растворы H_2X кислоты

H_2O

H_2S

H_2Se

H_2Te

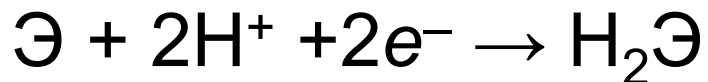


Сила кислот увеличивается

K_{KI}	10^{-14}	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
K_{KII}	амфолит	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$

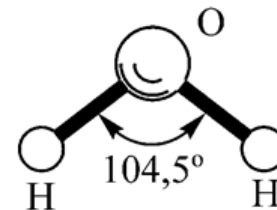
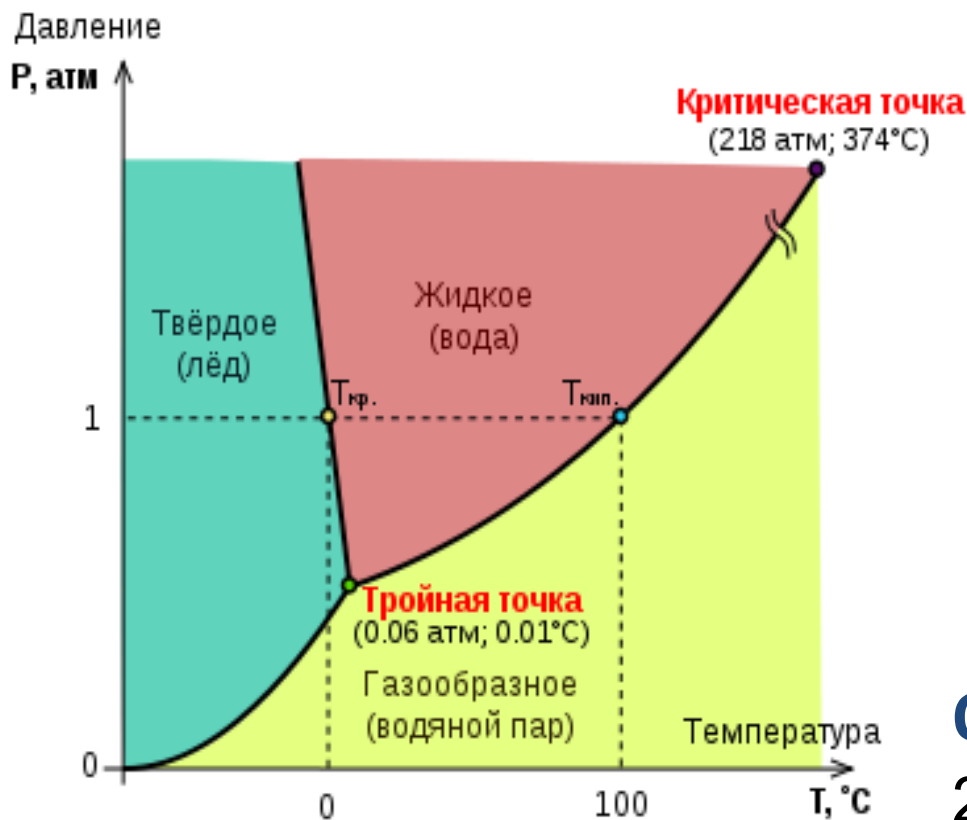
Восстановительная способность увеличивается

E°, V	+1,223	+0,142	-0,399	-0,793
--------------	--------	--------	--------	--------

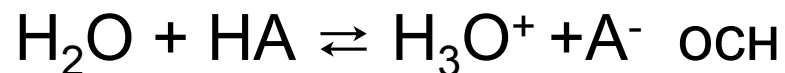


Вода свойства

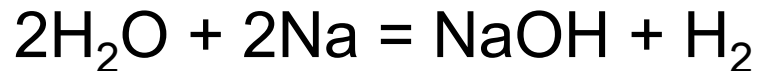
Фазовая диаграмма воды



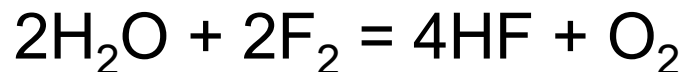
Вода - амфолит



Окислитель



восстановитель

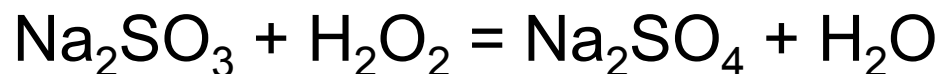


Пероксид водорода

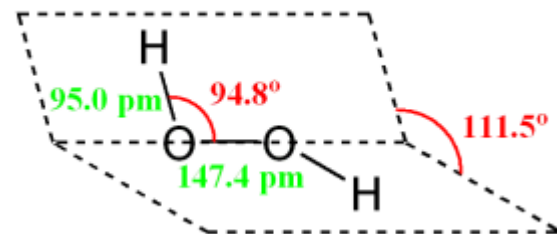
H_2O_2 - бесцветная жидкость

$T_{\text{пл.}} = -0,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 150^\circ\text{C}$

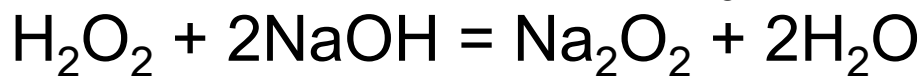
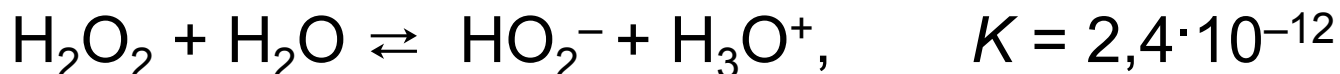
■ Окислительные свойства:



■ Восстановительные свойства



Кислотные свойства



Термодинамически неустойчива



Сероводород

H₂S – бесцветный газ с неприятным запахом

Очень слабая кислота



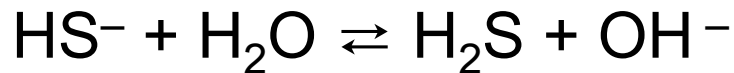
Восстановительные свойства



Сильные окислители до SO_4^{2-}



Соли - сульфиды и гидросульфиды (NH_4^+ , ЩМ и Ва р-римы)



Полисульфиды

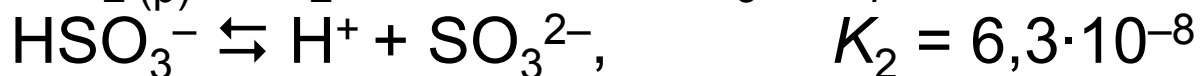


Кислородные соединения серы

Диоксид серы SO_2 газ

Кислотный оксид

Сернистая кислота



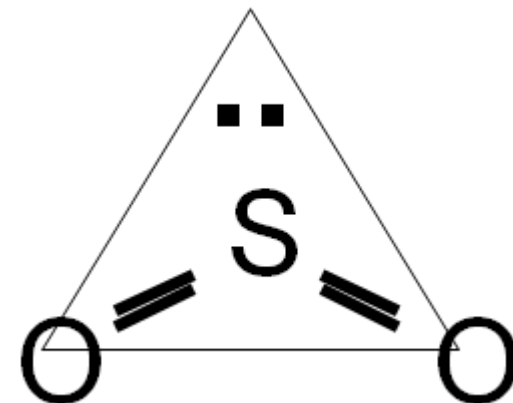
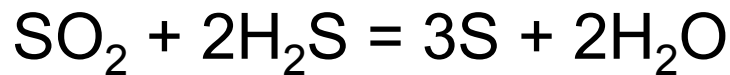
Соли- сульфиты и гидросульфиты



Сильный восстановитель



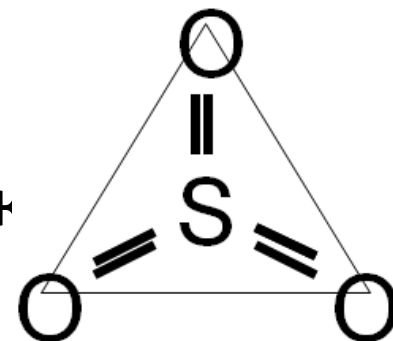
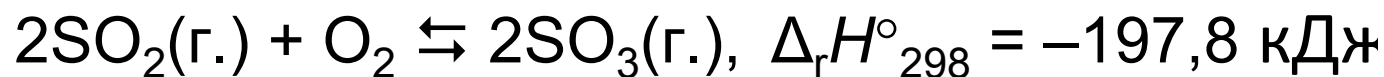
Слабый окислитель



Кислородные соединения серы

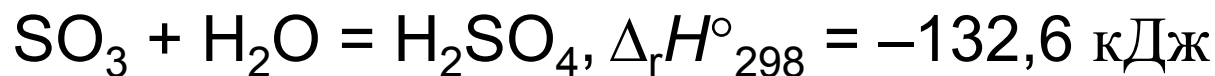
Триоксид серы SO_3 газ

Получение :

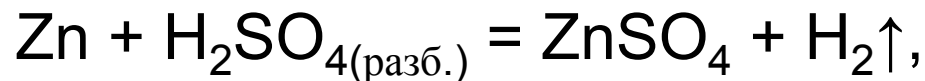


Серная кислота

Получение :



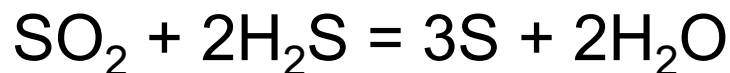
Разбавленная – просто сильная кислота



Концентрированная – окислитель



Водоотнимающие свойства



Кислородные соединения S, Se и Te

ЭО₂ и ЭО₃ кислотные оксиды

SO₂, газ

хорошо р-рим

“H₂SO₃”

SeO₂, тв.

хорошо р-рим

H₂SeO₃

TeO₂, тв.

плохо

H₂TeO₃

Сила кислот убывает

K_{KI} 1,41·10⁻²

2,4·10⁻³

5,4·10⁻⁷

K_{KII} 6,3·10⁻⁸

4·10⁻⁹

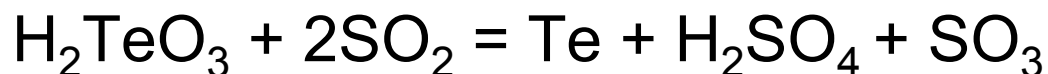
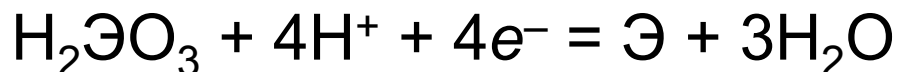
3·10⁻⁹

Окислительная способность увеличивается

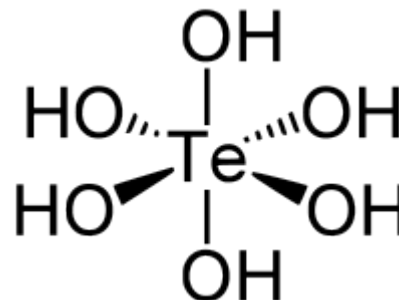
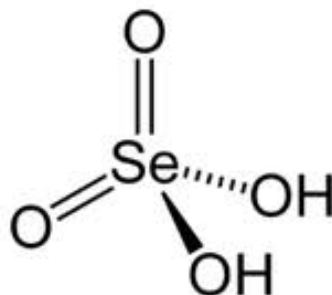
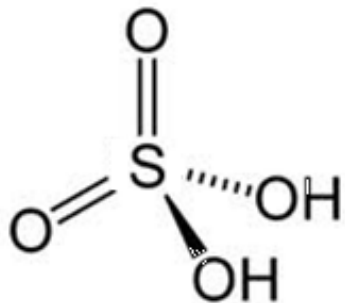
E°, В +0,449

+0,741

+0,529



Кислородные соединения S, Se и Te

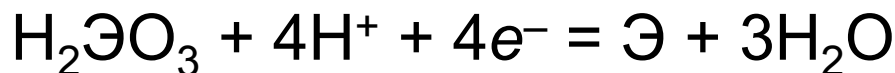


Сила кислот убывает

K_{KI}	—	—	$2,0 \cdot 10^{-8}$
K_{KII}	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$

Окислительная способность увеличивается

$E^\circ, \text{В}$	+0,172	+1,151	+1,12
---------------------	--------	--------	-------



Аналогия с 17 группой



Химия элементов 15 группы

N, P, As, Sb, Bi

ns^2np^3

1. Свойства атомов

	r , пм	$E_{\text{ион}}$ кДж/моль	χ	Устойчивые СО
N	74	14,53	3,04	-3,+1,+2, +3,+4,+5,
P	110	10,5	2,19	-3,+3,+5
As	140	9,8	2,18	-3,+3,+5
Sb	160	8,6	2,05	-3,+3,+5
Bi	190	7,3	2,02	+3,+5

Химия элементов 15 группы.

Азот

1. Простое вещество N₂ газ

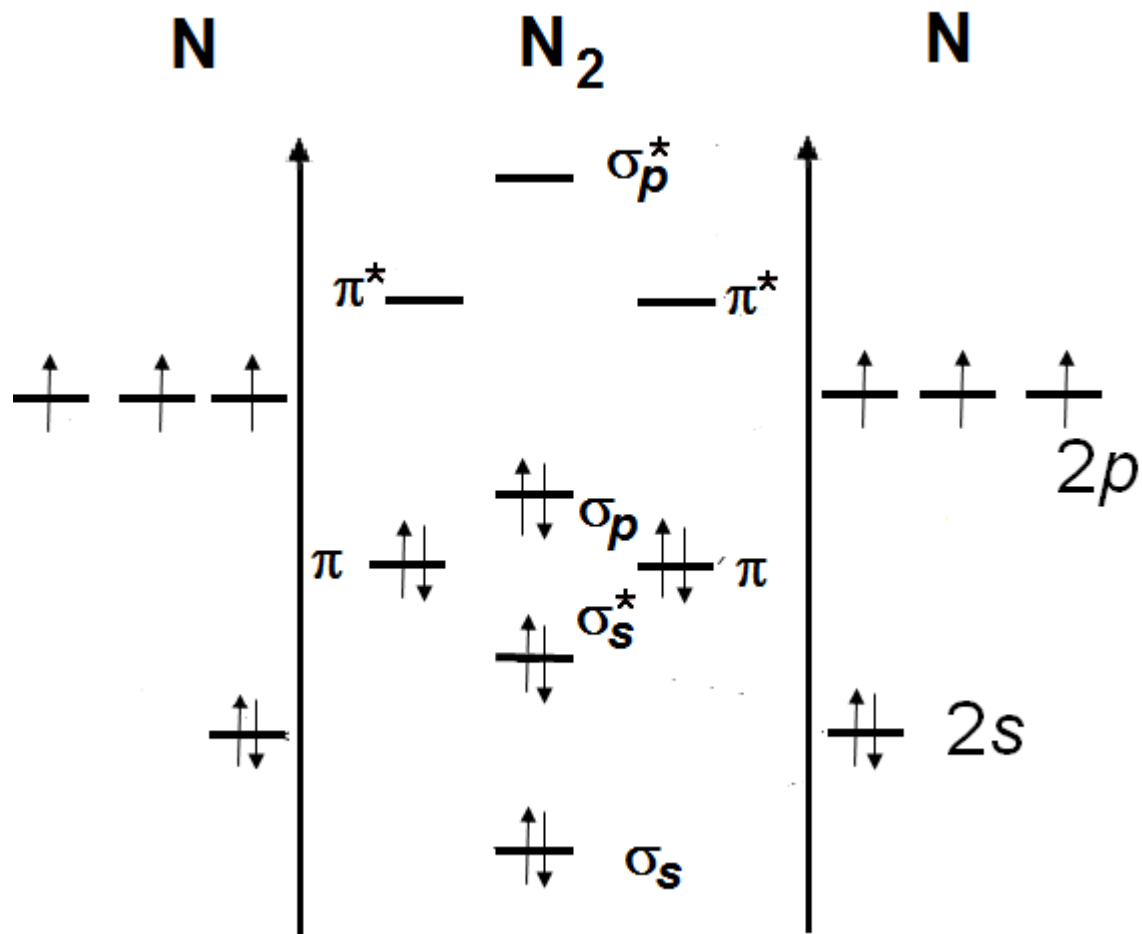
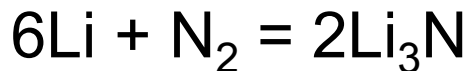
- $T_{\text{пл}} = 63 \text{ K}$,
- $T_{\text{кип}} = 77 \text{ K} = -196^\circ\text{C}$

$KС = 3$

$E_{\text{св}} = 946 \text{ кДж/моль}$



инертность



Водородные соединения азота

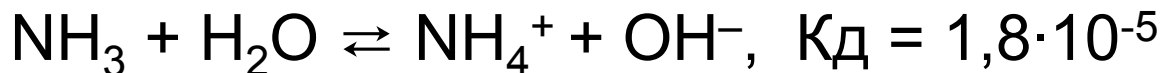
NH_3 , N_2H_4 , HN_3 , и др. (около 20)

NH_3 – аммиак

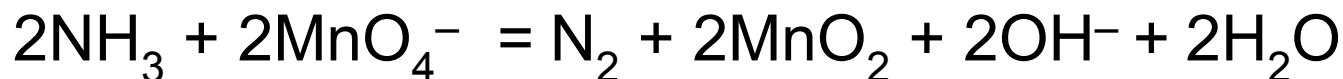
($t_{\text{пл}} = -77,75^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = -33,35^\circ\text{C}$)

Хорошо р-рим в воде 700 л/л

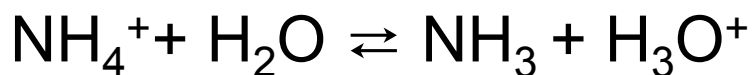
Слабое основание



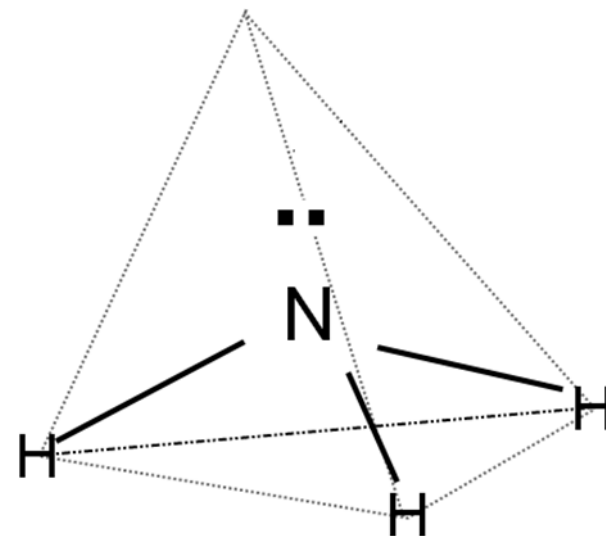
Восстановитель



Соли аммония (хорошо р-римы)



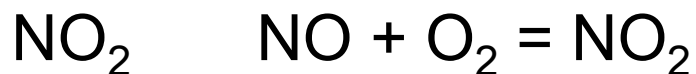
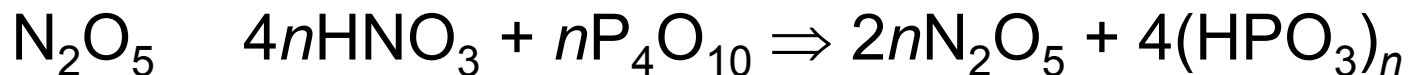
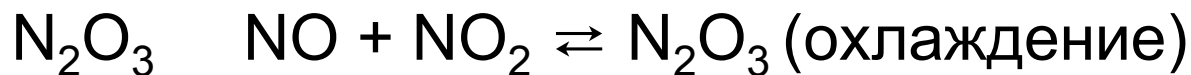
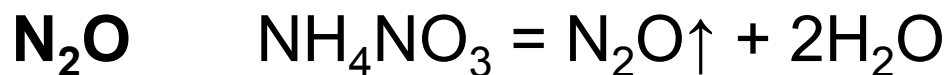
Разлагаются при нагревании



Оксиды азота

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
с.о.	+1	+2	+3	+4	+5
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	104,1	86,6	140,5	51,5	114,1

Получение:

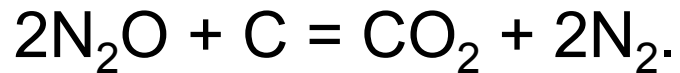


Оксиды азота

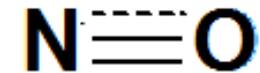
С.о. +1



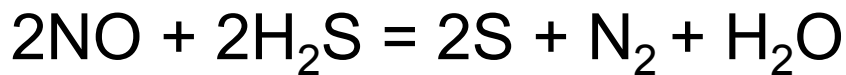
Окислитель (при нагревании)



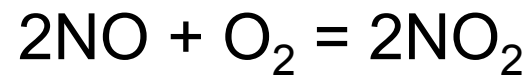
С.о. +2



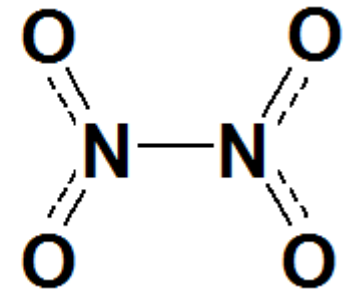
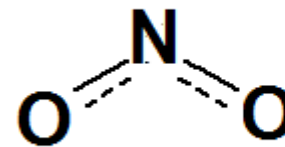
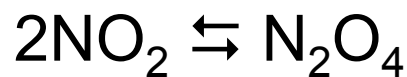
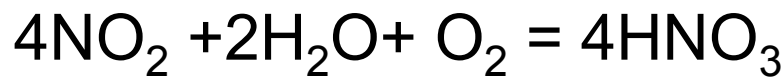
Слабый окислитель



восстановитель



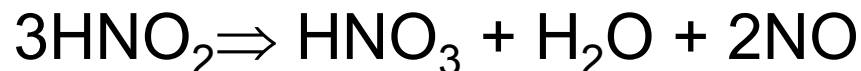
С.о. + 4



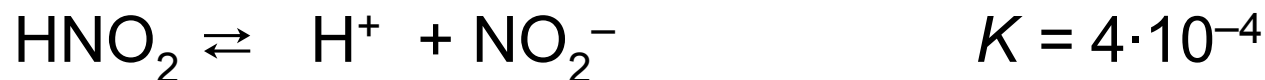
Кислородные кислоты азота

Азотистая кислота

Устойчива в разб. растворах → разлагается



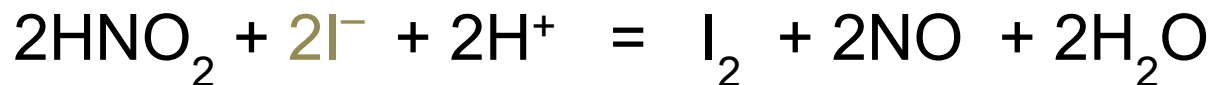
Слабая кислота



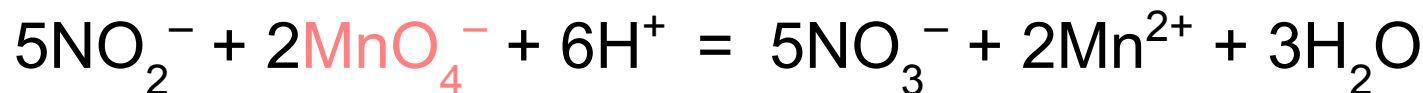
Соли-нитриты – гидролизуются



Окислитель



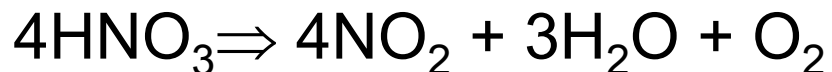
Слабый восстановитель



Кислородные кислоты азота

Азотная кислота

разлагается на свету и при t



Сильная кислота



Соли- нитраты – не гидролизрованы, хорошо р-римы

Сильный окислитель

Все неблагородные металлы (Al, Cr, Ti, Fe и др. пасс.)

Большинство неметаллов

получается смесь продуктов восстановления:

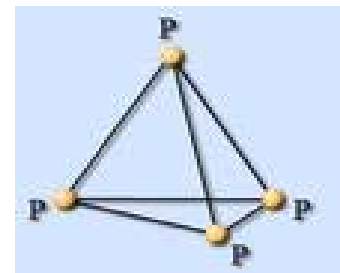
(NO_2 , NO , N_2O , N_2 и NH_4NO_3)

Фосфор

Аллотропия фосфора

$P_{\text{(белый)}}$ молекул. решетка P_4

$P_{\text{(красный)}}$ и $P_{\text{(черный)}}$ атомная решетка

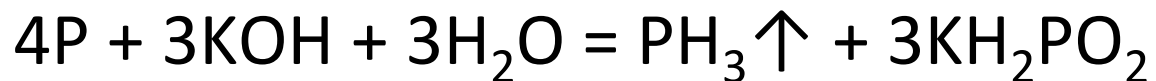
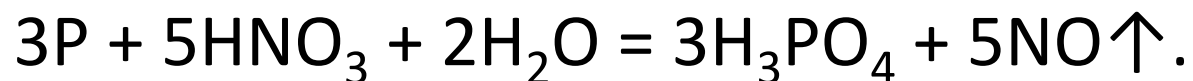


Переходы:

- $P_{\text{(красный)}} \rightarrow P_4(\text{Г.})$ испарение
- $P_4(\text{Г.}) \rightarrow P_4(\text{белый})$ конденсация пара
- $P_4(\text{белый}) \rightarrow P_{\text{(красный)}}$ медленно
- $P_4(\text{белый}) \rightarrow P_{\text{(черный)}}$ 200°C и 12000атм

Химические свойства

Окислительно-восстановительные



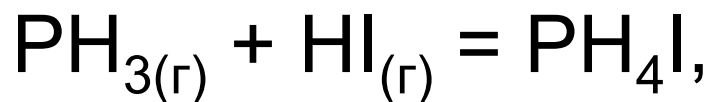
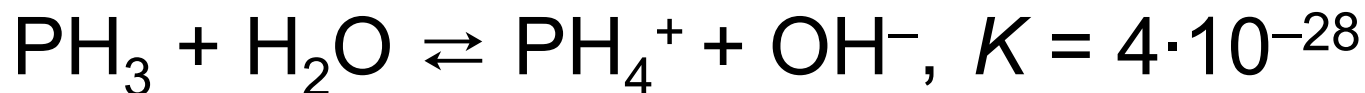
Водородные соединения фосфора

Фосфин – PH_3

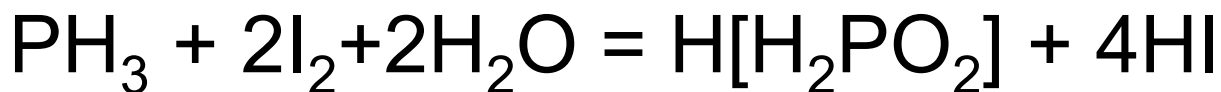
Получают



Практически не проявляет основных свойств

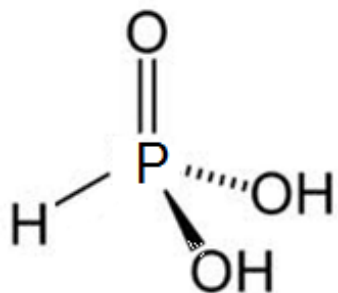


Сильный восстановитель



Кислородные соединения фосфора

Оксид – P_4O_6



$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$ фосфористая к-та

$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$, $K_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}$,

$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$, $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$.

Восстановительные свойства

$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$, $E^\circ = -0,28$

В

Оксид – P_4O_{10}

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ фосфорная кислота

кроме H_3PO_4 , существует много полифосфорных кислот

$HO-(PO_2OH)_n-OH$

Окислительные свойства нехарактерны

Соли фосфорной кислоты

Фосфаты р-римы только ЩМ и NH_4^+



Гидрофосфаты



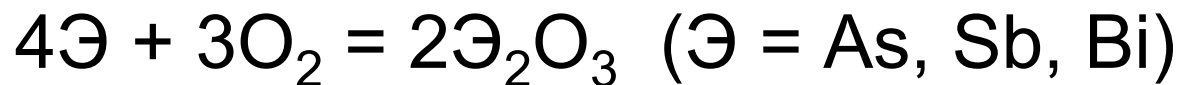
Дигидрофосфаты хорошо р-римы



Смесь солей H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} («фосфатный буфер»)
 $\text{pH} \sim 7$.

Мышьяк, сурьма, висмут

Окисляются при нагревании

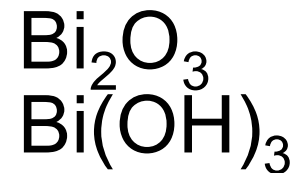
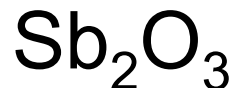
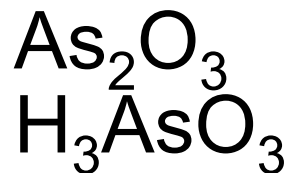


**Арсин AsH_3 , стибин SbH_3 и висмутин BiH_3
неуст.**

**основные свойства не проявляют
сильные восстановители**

Кислородные соединения

с.о.+3



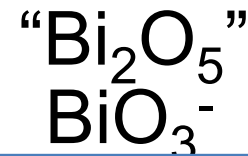
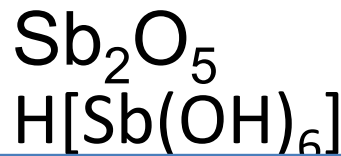
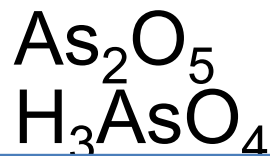
Кислота

амфотер.

основание

Восстановительная способность падает

с.о. +5



Окислительная способность возрастает

$E^\circ, \text{В}$ +0,56

+0,54

+1,8

