

Химия Р- элементов: кислород, сера.

Общая характеристика, ОВ и КО свойства. Сероводород, сульфиды.

Серная кислота. Фтор, хлор, бром,
~~йод. Особые свойства фтора.~~

Галогениды в положительных
степенях окисления. Кислородные
кислоты хлора и их соли.

- Общая характеристика группы.

План лекции:

- Кислород. Роль его как одного из наиболее распространенных элементов и составной части большинства неорганических соединений. Особенности электронной структуры молекулы O_2 . Химическая активность O_2 . Молекула O_2 в качестве лиганда в оксигемоглобине. Трикислород (озон), стереохимия и природа связи.
- H_2O_2 , его КО и ОВ характеристика, применение в медицине. Соединение O_2 с F_2 . Биологическая роль O_2 . Химические основы применения O_2 и O_3 , и так же соединений O_2 в медицине и в фармации.

S. Общая характеристика. Способность к образованию гомоцепей. Соединение S в отрицательных степенях окисления. H_2S , КО и ОВ свойства. S^{2-} металлов и неметаллов, их растворимость в воде и гидролиз. Соединение S (IV) – оксид, H_2SO_4 и ее производные – сульфаты, КО и ОВ свойства. Олеум. Дисерная (пиросерная) кислота. Биологическая роль S. Химические основы применения S и ее соединений в медицине, фармации, фармацевтическом анализе.

Халькогены и полоний.

Элементы VI Б группы

Кислород	O	8	$(\text{He})2\text{S}^22\text{p}^4$	0,074 Г (нм)
Сера	S	16	$(\text{Ne})3\text{S}^23\text{p}^4$	0,104
Селен	Se	34	$(\text{Ar})3\text{d}^{10}4\text{S}^24\text{p}^4$	0,117
Теллур	Te	52	$(\text{Kr})4\text{d}^{10}5\text{S}^25\text{p}^4$	0,137
Полоний	Po	84	$(\text{Xe})4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^2$ 6p^4	0,152

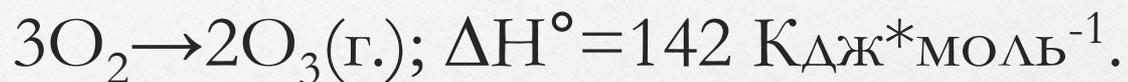
Кислород.

Содержание O_2 в воздухе 21% (об), а земная кора содержит 47% (масс) его. O_2 необходим для дыхания. Он достаточно хорошо растворим в воде, что обеспечивает дыхание морским животным. O_2 – бесцветный, двухатомный газ. Кипит при -183° и замерзает при $-219^\circ C$. Кислород непосредственно реагирует с большинством элементов, а соединения образует со всеми элементами, за исключением гелия, неона, аргона и криптона. В промышленности кислород получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. Хранят в баллонах под давлением.

Аллотропия

Кислород.

Элемент кислород существует в виде двух форм: O_2 и O_3 . Озон менее устойчив



Лабораторный способ: тихий электрический разряд пропускают через O_2 .

В природе: в верхней части атмосферы O_2 поглощает УФ лучи, в результате чего образуется O_3 .

Сера.

У S две главных аллотропных модификации: ромбическая и моноклинная: обе состоят из молекул S_8 , но отличаются кристаллической структурой. Выше $95,6^\circ\text{C}$ (1 атм) – более устойчива ромбическая S.

При нагревании S она плавится, а затем претерпевает ряд изменений.

Твердая сера

нагревание

Прозрачная желтая жидкость

нагревание

Жидкость темнее, максимум

вязкости её достигает 200°C

нагревание

Жидкость становится подвижной

при 400°C

нагревание

Жидкая S при 444°C

нагревание

П охлаждение

Затвердевание в виде $\text{S}_{8(\text{ТВ})}$

кольца S_8

цепочки $\text{S}(\text{S}_6)\text{S}$

длинные цепочки ($\approx 10^5$

атомов S) перепутываются

и делают жидкость вязкой

цепочки разрываются на

более короткие звенья и

жидкость подвижна

пар содержит S_8 , S_4 и S_2

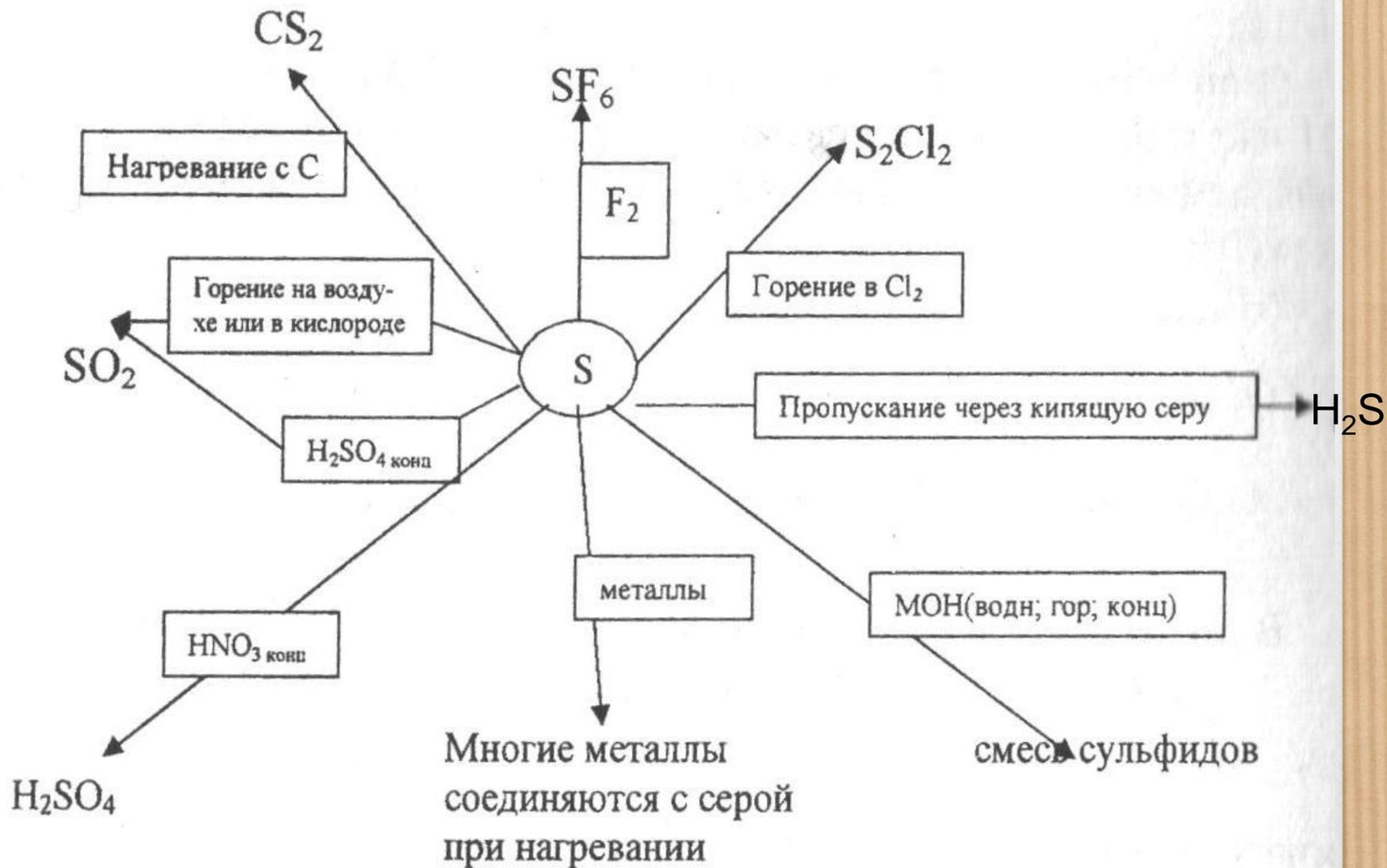
молекулы S_8

Химические свойства кислорода и серы



Схема некоторых реакций кислорода

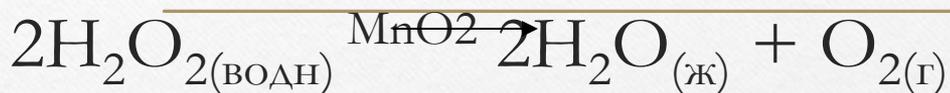
Схема некоторых реакций серы



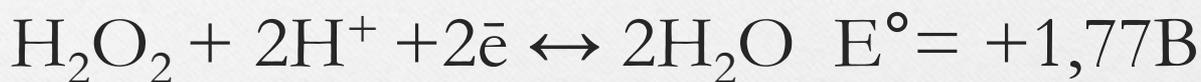
Гидриды

Кислород

Получение H_2O_2 в лаборатории (при 0°C):

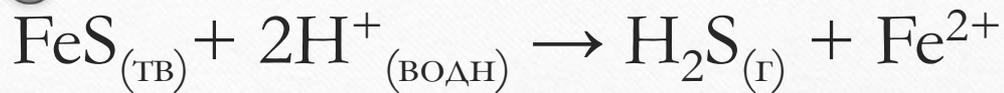


Окислительно-восстановительные свойства

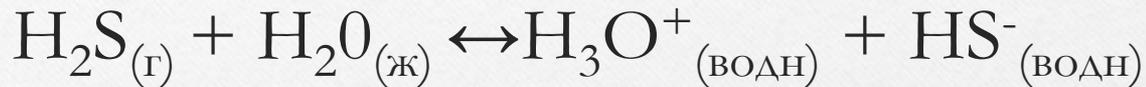


Применение. H_2O_2 применяют в качестве отбеливателя тканей, древесины. Это действие обусловлено его окислительными свойствами, а преимущество состоит в том, что единственным побочным продуктом является вода.

Сероводород.

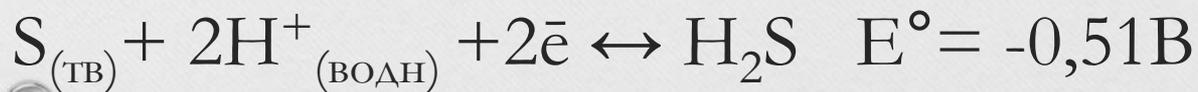
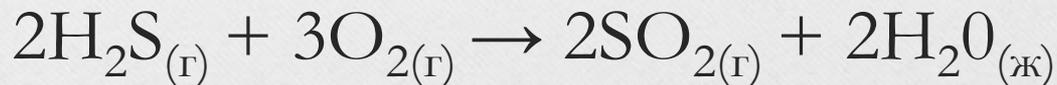


H_2S является слабой кислотой, при диссоциации которой образуются ионы H^+ , S^{2-} и гидросульфид HS^- .



Сульфиды Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} осаждаются из раствора H_2S .

Восстановительные свойства.



Оксиды.

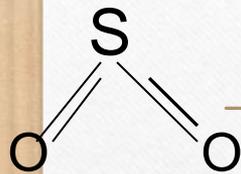
- I. Нормальные. Тип связи $\text{Э}_x\text{O}_y$ связь между Э и О некоторые ионные CaO ; другие ковалентные, например $\text{CO}_2(\text{SiO}_2)_4$;
- II. ~~Пероксиды. Связи между Э и О, а также между~~ атомами О. Некоторые ионные Na_2O_2 , другие ковалентные – H-O-O-H .
- III. Субоксиды. Связи между Э и О а также между атомами Э, например, $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$
- IV. Супероксиды. Содержат ионы O_2^- , например $\text{K}^+ \text{O}_2^-$.
- V. Смешанные оксиды. Например Pb_3O_4 , который реагирует как смесь $2\text{PbO}^*\text{PbO}_2$ и Fe_3O_4 , реагирующий как $\text{FeO}^*\text{Fe}_2\text{O}_3$.
- VI. Нестехиометрические оксиды. Переходные металлы образуют оксиды формулы M_{0-1}O , $\text{Fe}_{0,90}$

На основе кислотно-основных свойств:

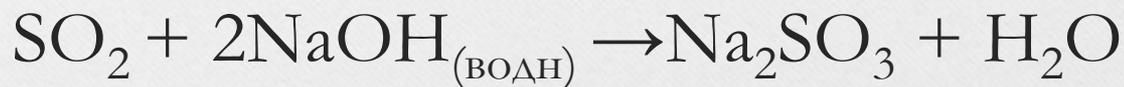
Оксиды Me	Оксиды неметаллов
В низших степенях окисления являются основными, некоторыми реагируют с водой, образуя OH^- (водн), напр. CaO , MgO	Большинство являются кислотными, некоторые растворяются в воде, образуя растворы с высокой концентрацией водородных ионов, например, SO_3
Другие не растворимы в воде, но реагируют с кислотами и с кислотными оксидами, например, Fe_2O_3	Макромолекулярные оксиды, например, $(\text{SiO}_2)_n$, $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$ не растворяются в воде, но реагируют с основными и амфотерными оксидами, образуя соли
Сильные основные оксиды, например, K_2O , CaO реагируют с амфотерными оксидами.	Небольшое число нейтральных, например, N_2O , NO , F_2O
Некоторые оксиды амфотерны, реагируют как с основными, так и с кислотными оксидами, например, ZnO , SnO , PbO .	



Физические свойства SO_2 – это удушливый тяжелый газ, дымящийся на воздухе.



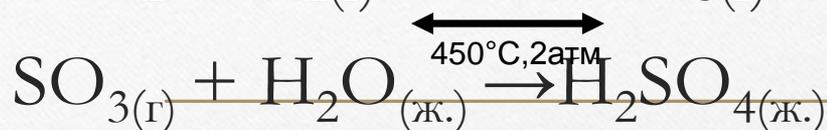
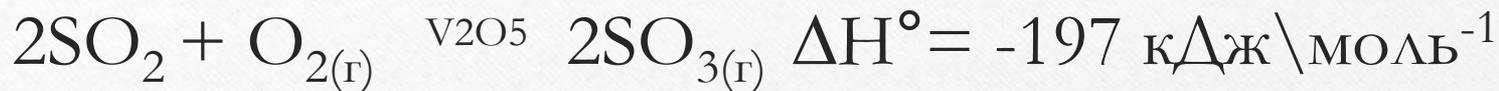
Растворим в воде. $t^\circ\text{C}$ кипения -10°C . Под давление в 3 атм. SO_2 сжигается, при комнатной $t^\circ\text{C}$ связь $\text{S}=\text{O}$ является двойной и атом S имеет в валентной оболочке $10\bar{e}$.



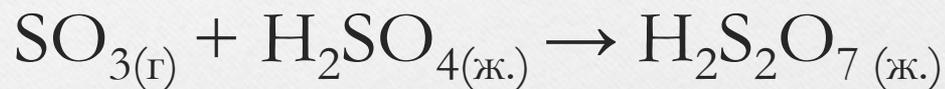
Пробой на SO_2 являются реакции с р-ми MnO_2 MnO_4 . С MnO_2 происходит изменение окраски с оранжевой до голубой, с MnO_4 – обесцвечивание раствора.

Серная кислота.

Получение: в промышленности контактным способом.

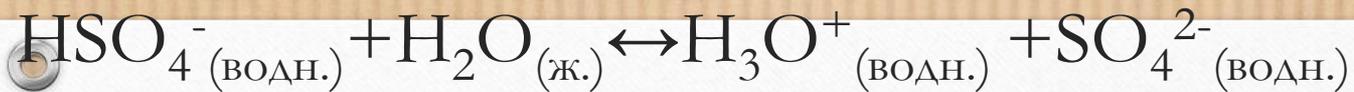


Оксид серы (VI) спокойно поглощает 98% H_2SO_4 , образуя дымящую серную кислоту – олеум $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

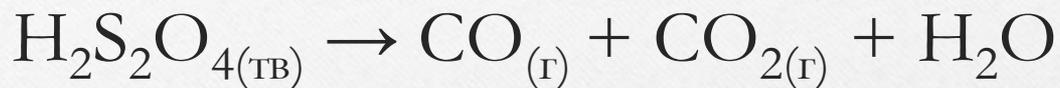


Химические свойства.





H_2SO_4 отнимает воду от веществ и в результате образует новые соединения.



Сильные восстановители могут восстанавливать H_2SO_4 .



При нагревании конц. H_2SO_4 с нитратами она вытесняет HNO_3 . на холоде устанавливается равновесие:

Различные соединения окисляются, в результате

H_2SO_4 восстанавливается до SO_2 , H_2S .



Конц. H_2SO_4 является сульфорирующим агентом, с помощью которого можно ввести группу SO_3H в ароматическое кольцо. Её используют при нитровании и как катализатор реакций с алкенами.

Сульфаты.

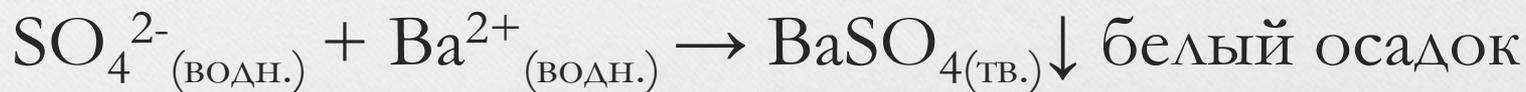
Растворимые сульфаты получают действием разб.

H_2SO_4 на Me , MeO , гидроксиды или карбонаты.

Нерастворимые сульфаты получают осаждением.



Для обнаружения сульфат-ионов к раствору добавляют р-ры BaCl_2 и HCl .



При добавлении HCl разб. Осадок растворяется с выделением SO_2 .

Галогениды и оксигалогениды серы.

Соединение	Получение	Реакция с водой
SF_6	$S + F_2$	Не реагирует
SF_4	Следы при реакции $S + F_2$	гидролизуется $\rightarrow SO_2$ +HF
S_2Cl_2	$S + Cl_2 \xrightarrow{\text{нагревание}}$	гидролизуется $\rightarrow SO_2$ +HCL + H_2S
SCL_2	Образуется с S_2Cl_2	гидролизуется $\rightarrow SO_2$ +HCL + S
$SOCL_2$	По реакции $SO_2 + PCL_5$	гидролизуется $\rightarrow SO_2$ +HCL
$SO_2 Cl_2$	По реакции $SO_2 + Cl_{2(\text{кр. уголь})}$	гидролизуется $\rightarrow HCL +$ H_2SO_4

Сравнение кислорода и серы

Сходство	Различия
Оба элемента имеют электронную конфигурацию ns^2p^4 . Они образуют O^{2-} и S^{2-} , а также 2 ковалентные связи.	O_2 существует в виде молекул O_2 и O_3 . S обычно образует молекулы S_8 . причин различия в энергиях связи $O=O$, $O-O$, $S=S$, $S-S$.
Они являются неметаллами.	У O_2 одна с.о. -2. S может использовать свои d-орбитали и проявлять с.о. -2, +2, +4, +6.
Очень реакционно способные вещества, соединяющиеся непосредственно с металлами и неметаллами.	Диаметр иона O^{2-} 0,280нм, а S^{2-} 0,368нм. Ион S^{2-} поэтому более поляризуем, чем O^{2-} . Оксиды являются более ионными соединения, чем сульфиды.
Оба проявляют аллотропию: кислород как O_2 и озон O_3 ; сера в виде ромбической и моноклинной форм.	Кислород более электроотрицателен, чем сера. Это различие приводит к наличию водородных связей у воды, но отсутствию таковых у H_2S

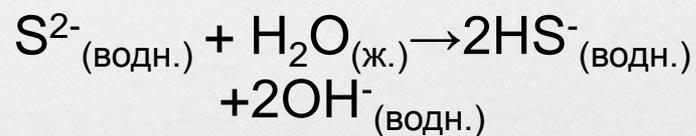
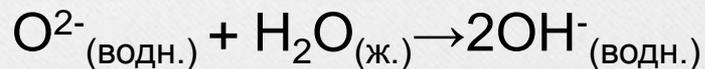
Гидриды H_2O и H_2S неустойчивы

H_2S является слабой кислотой.
 H_2O может проявлять себя и как донор и как акцептор.

Оксиды и сульфиды металлов I и II групп являются ионными соединениями

Кислород образует монотронные аллотропические модификации, сера – энантиотронные.

Оксиды и сульфиды Me I группы подвергаются гидролизу:



Применение в медицине

Озон сильный окислитель, он токсичен. Порог восприятия запах колеблется в диапазоне от 0,0004 до 0,015 мг\м³; при концентрации озона в воздухе в интервале от 0,4 до 2,0 мг\м³ через несколько часов развивается отек легких.

Озон обладает сильным бактерицидным действием (используется для обеззараживания помещений, особенно хирургических) и воды.

Перекись в медицине используется как антисептическое средство $\approx 3\%$. Раствор H_2O_2 неустойчив, быстро разлагается на свету, при контакте с щелочами.

Удобной формой хранения являются гидроперит-таблетки, содержащие соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Тиосульфат натрия.

Используется в медицине как один из универсальных антидотов. При подкислении водных растворов тиосульфатов образуются SO_2 и S .



Эта реакция лежит в основе метода лечения чесотки от Демьяновича. Сначала в кожу втирается раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а затем хлороводородная кислота.

Продукты SO_2 и S оказывают противопаразитарное действие.

Литература

Основная

Слесарев В. И. Химия: Основы химии живого. – СПб. Химиздат, 2007.

Дополнительная

1	<u>Общая и неорганическая химия</u> [Электронный ресурс] : лаб. практикум для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 060301 - Фармация (очная форма обучения). - Режим доступа: http://krasgmu.vmede.ru/index.php?page[common]=elib&cat=&res_id=44215	Е. Ф. Вайс, Н. Н. Попова, А. Б. Салмина	Красноярск : КрасГМУ, 2014.
2	<u>Общая химия</u> [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970429563.html	А. В. Жолнин ; ред. В. А. Попков, А. В. Жолнин	М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
3	<u>Общая химия</u> [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970415702.html	В. А. Попков, С. А. Пузаков	М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010.
4	<u>Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов</u> [Электронный ресурс] : учеб. для вузов. Кн. 1.. - Режим доступа: https://biblio-online.ru/	Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; ред. Ю. А. Ершов	М. : Юрайт, 2017.
5	<u>Общая химия. Тесты и ситуационные задачи</u> : учеб. пособие для студентов 1 курса	Л. К. Кухарская, Н. Н. Попова	Красноярск : КрасГМУ, 2009.
6	<u>Сборник задач и упражнений по общей химии</u> [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: https://www.biblio-online.ru	С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова	М. : Юрайт , 2017.

Перечень ресурсов информационно-

1	Введение в титриметрический анализ. Метод нейтрализации.	http://studopedia.ru/1817247 wedenie-v-titrimetricheskiy-analiz-neutralisatzii/html
2	Вайс Е.Ф. Общая и неорганическая химия:Лабораторный практикум для студентов 1 курса , обучающихся по спец.33.05.01 Фармация,2014,-130 с.	Библиотека КрасГМУ
3	Сборник задач и упражнений по общей химии. Учебное пособие /С.А. Пузаков, В.Ф.Попков, А.А.Филиппова.-5-е изд.перер. и доп.-М.:Юрайт, 2016.	Библиотека, сайт КрасГМУ
4	Ершов,Ю.А. Общая химия.Биофизическая химия. Химия биогенных элементов.: учеб. для вузов./Ю.А.Ершов,В.А.Попков,А.С.Берлянд; ред. Ю.А.Ершов-10-е изд.,перер. и доп.-М.:Юрайт, 2016.	Библиотека. сайт КрасГМУ
5	Жолнин,А.В. Общая химия: учебник/А.В.Жолнин; ред. В.А.Попков, А.В.Жолнин-М.:ГЭОТАР-Медиа,2014.	Библиотека, сайт КрасГМУ