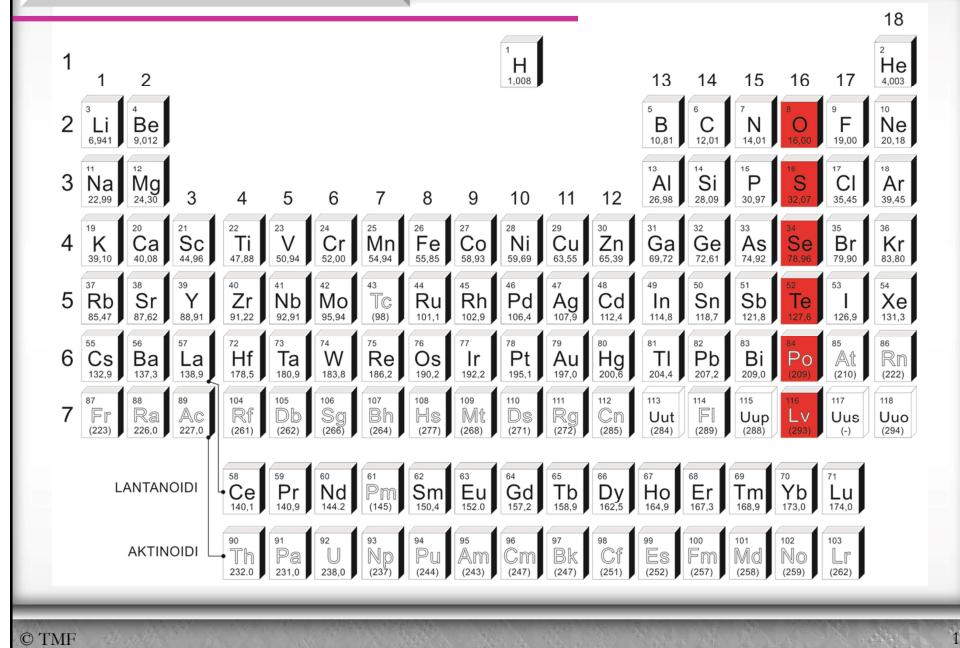


## HALKOGENI ELEMENTI



© TMF

1

## HALKOGENI ELEMENTI

- 16. grupa Periodnog sistema elemenata.
- Kiseonik → najrasprostranjeniji element na Zemlji:
  - 45,5 mas.% litosfere
  - 23 mas.% (21 vol.%) atmosfere
  - 86 mas.% hidrosfere
- Sumpor → na 16. mestu po rasprostranjenosti u litosferi (sulfidi, disulfidi, sulfati, prirodni gas, nafta...).
- Se i Te → retki elementi; Po → u tragovima, radioaktivitan.

### SVOJSTVA

- Fizička i hemijska svojstva su veoma različita.
- Granica između metala i nemetala prolazi između Te i Po:
  - O i S → nemetali, izolatori
  - Se i Te → semimetali, poluprovodnici
  - Po → metal, provodnik

1	H	Metali	13	C	N	O	F	Ne	He	18
2	Li	Be	14	Si	P	S	Cl	Ar		
3	Na	Mg	15	Al	Ge	As	Se	Kr		
4	K	Ca	16	Si	Ge	As	Br			
5	Rb	Sr	17	Al	In	Sn	Sb	I	Xe	
6	Cs	Ba	18	Si	Sn	Te	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	19	Ge	Tl	Pb	Bi	Uup	Lv	Uuo
		Ac	20	Ge	Tl	Pb	Bi	(263)	(294)	(294)
			21	Ge	Tl	Pb	Bi			
			22	Ge	Tl	Pb	Bi			
			23	Ge	Tl	Pb	Bi			
			24	Ge	Tl	Pb	Bi			
			25	Ge	Tl	Pb	Bi			
			26	Ge	Tl	Pb	Bi			
			27	Ge	Tl	Pb	Bi			
			28	Ge	Tl	Pb	Bi			
			29	Ge	Tl	Pb	Bi			
			30	Ge	Tl	Pb	Bi			
			31	Ge	Tl	Pb	Bi			
			32	Ge	Tl	Pb	Bi			
			33	Ge	Tl	Pb	Bi			
			34	Ge	Tl	Pb	Bi			
			35	Ge	Tl	Pb	Bi			
			36	Ge	Tl	Pb	Bi			
			37	Ge	Tl	Pb	Bi			
			38	Ge	Tl	Pb	Bi			
			39	Ge	Tl	Pb	Bi			
			40	Ge	Tl	Pb	Bi			
			41	Ge	Tl	Pb	Bi			
			42	Ge	Tl	Pb	Bi			
			43	Ge	Tl	Pb	Bi			
			44	Ge	Tl	Pb	Bi			
			45	Ge	Tl	Pb	Bi			
			46	Ge	Tl	Pb	Bi			
			47	Ge	Tl	Pb	Bi			
			48	Ge	Tl	Pb	Bi			
			49	Ge	Tl	Pb	Bi			
			50	Ge	Tl	Pb	Bi			
			51	Ge	Tl	Pb	Bi			
			52	Ge	Tl	Pb	Bi			
			53	Ge	Tl	Pb	Bi			
			54	Ge	Tl	Pb	Bi			
			55	Ge	Tl	Pb	Bi			
			56	Ge	Tl	Pb	Bi			
			57	Ge	Tl	Pb	Bi			
			58	Ge	Tl	Pb	Bi			
			59	Ge	Tl	Pb	Bi			
			60	Ge	Tl	Pb	Bi			
			61	Ge	Tl	Pb	Bi			
			62	Ge	Tl	Pb	Bi			
			63	Ge	Tl	Pb	Bi			
			64	Ge	Tl	Pb	Bi			
			65	Ge	Tl	Pb	Bi			
			66	Ge	Tl	Pb	Bi			
			67	Ge	Tl	Pb	Bi			
			68	Ge	Tl	Pb	Bi			
			69	Ge	Tl	Pb	Bi			
			70	Ge	Tl	Pb	Bi			
			71	Ge	Tl	Pb	Bi			
			72	Ge	Tl	Pb	Bi			
			73	Ge	Tl	Pb	Bi			
			74	Ge	Tl	Pb	Bi			
			75	Ge	Tl	Pb	Bi			
			76	Ge	Tl	Pb	Bi			
			77	Ge	Tl	Pb	Bi			
			78	Ge	Tl	Pb	Bi			
			79	Ge	Tl	Pb	Bi			
			80	Ge	Tl	Pb	Bi			
			81	Ge	Tl	Pb	Bi			
			82	Ge	Tl	Pb	Bi			
			83	Ge	Tl	Pb	Bi			
			84	Ge	Tl	Pb	Bi			
			85	Ge	Tl	Pb	Bi			
			86	Ge	Tl	Pb	Bi			
			87	Ge	Tl	Pb	Bi			
			88	Ge	Tl	Pb	Bi			
			89	Ge	Tl	Pb	Bi			
			90	Ge	Tl	Pb	Bi			
			91	Ge	Tl	Pb	Bi			
			92	Ge	Tl	Pb	Bi			
			93	Ge	Tl	Pb	Bi			
			94	Ge	Tl	Pb	Bi			
			95	Ge	Tl	Pb	Bi			
			96	Ge	Tl	Pb	Bi			
			97	Ge	Tl	Pb	Bi			
			98	Ge	Tl	Pb	Bi			
			99	Ge	Tl	Pb	Bi			
			100	Ge	Tl	Pb	Bi			
			101	Ge	Tl	Pb	Bi			
			102	Ge	Tl	Pb	Bi			
			103	Ge	Tl	Pb	Bi			

© TMF

2

## HALKOGENI ELEMENTI

### SVOJSTVA

Elektronska konfiguracija  $ns^2np^4$

- Za postizanje stabilne elektronske konfiguracije narednog plemenitog gasa potrebna su  $2 e^-$ :
  - lako nastajanje jona  $E^{2-}$
  - lako stvaranje dve kovalentne veze
- Temperature topljenja ( $t_m$ ) i ključanja ( $t_b$ ) rastu u grupi.
- Samo kiseonik gradi dvoatomski molekul  $O_2$  sa dvostrukom vezom; ostali halkogeni elementi ne grade višestruke veze.
- Kod sumpora je jako izražena **KATENACIJA** → povezivanje atoma istog elementa u lanc:
  - Energija jednostrukih S–S veze je veća od energije veze S sa drugim elementima, pa su jedinjenja sumpora u kojima su atomi S međusobno povezani veoma stabilna.
- Kiseonik → velika elektronegativnost ( $\chi = 3,5$ ), odmah iza fluora:
  - samo negativni oksidacioni brojevi

## HALKOGENI ELEMENTI

### JEDINJENJA

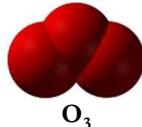
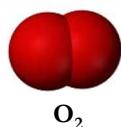
Oksidacioni brojevi:  $O \rightarrow -II, -I$ ;  $S \rightarrow -II, -I, IV, VI$

- Halkogenovodonici ( $H_2E$ ) → oksidacioni broj –II:
  - Trend porasta  $t_b$  sa povećanjem molarne mase se menja zbog prisustva H-veza →  $H_2O$  ima neočekivano visoku  $t_b$ .
  - $H_2O$  je amfolit; vodeni rastvori ostalih  $H_2E$  → slabe kiseline, jačina kiselina raste u nizu  $H_2S < H_2Se < H_2Te$ .
- Jedinjenja sa oksidacionim brojem IV mogu biti i oksidaciona i redukciona sredstva (npr.  $SO_2$ ).
- Jedinjenja sa oksidacionim brojem VI su jaka oksidaciona sredstva (npr.  $H_2SO_4$ ).

## KISEONIK

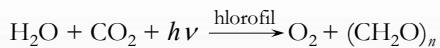
- Elementarni kiseonik postoji u dve alotropske modifikacije (pojava da se element javlja u više oblika koji se razlikuju po broju atoma ili načinu njihovog vezivanja):

- $O_2$  (kiseonik ili dioksigen)
- $O_3$  (ozon ili trioksigen)



### KISEONIK, $O_2$

- Kiseonik je nepolaran molekul, slabo rastvoran u vodi (ali dovoljno za održavanje života u hidrosferi).
- U prirodi nastaje u procesu fotosinteze:



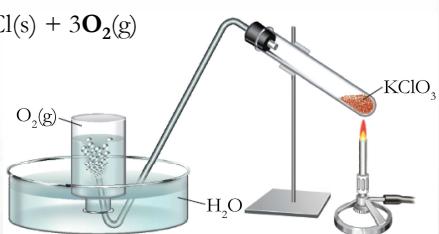
## KISEONIK

### KISEONIK, $O_2$

- Kiseonik je veoma reaktivan:
  - Reaguje sa skoro svim elementima → **sagorevanje**.
  - Najčešće nastaju binarna jedinjenja → **oksiđi**.
  - U reakciji sa organskim jedinjenjima glavni proizvodi su  $CO_2$  i  $H_2O$ .

### Laboratorijsko dobijanje $O_2$

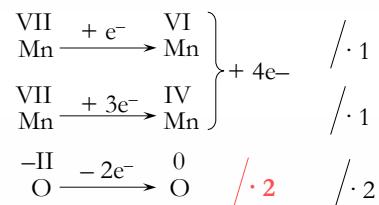
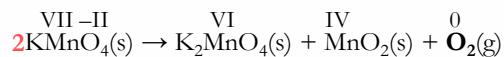
- Termičkim razlaganjem kalijum-hlorata (u prisustvu katalizatora  $MnO_2$ ):



## KISEONIK

### KISEONIK, O<sub>2</sub>

- Laboratorijski se dobija i termičkim razlaganjem kalijum-permanganata:



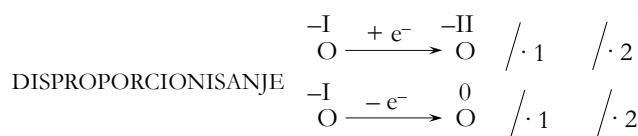
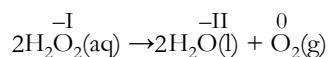
© TMF

7

## KISEONIK

### KISEONIK, O<sub>2</sub>

- Još jedan način laboratorijskog dobijanja je razlaganje vodonik-peroksida:



### Industrijsko dobijanje O<sub>2</sub>

- Frakcionom destilacijom tečnog vazduha.

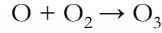
© TMF

8

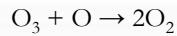
## KISEONIK

### OZON, O<sub>3</sub>

- Gas bez boje, karakterističnog mirisa (aparati za fotokopiranje, laserski štampači...).
- U atmosferi je prisutan u veoma maloj koncentraciji.
- Najveća koncentracija ( $\sim 10^{-3}$  vol.%) je na visini od oko 25 km u stratosferi → ozonski omotač.
  - Nastaje pod dejstvom UV zračenja (veće energije, tj. manje talasne dužine,  $\lambda < 240$  nm) ili električnog pražnjenja:



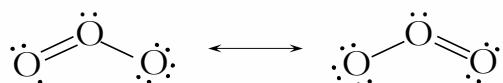
- Apsorbuje štetno Sunčevu UV zračenje (manje energije, tj. veće talasne dužine,  $\lambda < 320$  nm), što je neophodan uslov za postojanje života na Zemlji:



## KISEONIK

### OZON, O<sub>3</sub>

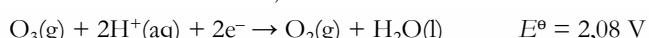
- Molekul ozona ima ugaonu geometriju (sp<sup>2</sup>, 117°) i savijenu građu:



- Nestabilna supstanca:



- Jedno od najjačih oksidacionih sredstava u kiseloj sredini:



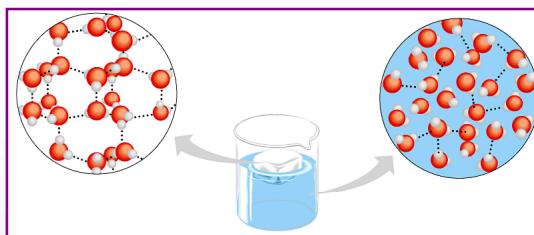
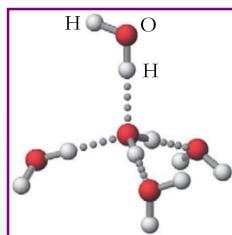
- zbog čega se koristi kao sredstvo za dezinfekciju (umesto hlora, za pripremu vode za piće)

- Dobija se u ozonizatorima, gde se O<sub>2</sub> izlaže električnom pražnjenju između dve elektrode.

## KISEONIK

### VODA

- Najvažnije jedinjenje.
- Veliki broj specifičnih svojstava (oko 70) → zbog jakih vodoničnih veza i polarnosti molekula:
  - visoka temperatura ključanja i topljenja
  - veliki toplotni kapacitet (može da apsorbuje/oslobodi veliku količinu topline, a da se / veoma malo promeni)
  - velika entalpija isparavanja (hladenje isparavanjem sprečava velike promene  $\Delta$ )
  - povećanje zapremine mržnjenjem (voda je gušća od leda → led pluta na vodi)



© TMF

11

## KISEONIK

### VODA

- Dobar rastvarač → zbog polarnosti molekula i mogućnosti formiranja H-veza:
  - za jonska i polarna kovalentna jedinjenja.
- Dobar ligand → akva-kompleksi.
- Pri kristalizaciji iz vodenog rastvora → kristalohidrati (supstance koje sadrže molekule vode u kristaloj rešetki).
- Reaguje sa mnogim supstancama → reakcije jonizacije i hidrolize.
- Voda sa velikim sadržajem jona (tvrdna voda) nije pogodna za pranje, piće i industrijsku upotrebu:
  - Uklanjanje prolazne (karbonatne) tvrdoće vode biće opisano kod zemnoalkalnih metala.
  - Uklanjanje stalne (nekarbonatne) tvrdoće vode je komplikovanije, vrši se pomoću jono-izmenjivača → dejonizovana voda, ili destilacijom → destilovana voda.

© TMF

12

## KISEONIK

### OKSIDI

- Većina oksida reaguje sa vodom ili kiselinama i bazama.
- Mnogi se dobijaju dehidratacijom kiselina ili baza → **anhidridi** kiselina ili baza.
- Prema kiselo-baznim svojstvima dele se na:
  - bazne
  - amfoterne
  - kisele
  - neutralne
- **Bazni oksidi:**
  - Anhidridi baza.
  - Grade ih metali → elementi 1. i 2. grupe PSE, kao i prelazni metali sa malim oksidacionim brojevima (I i II) → elementi sa malom elektronegativnošću.
  - Tip veze → jonska veza, sa velikom razlikom u elektronegativnosti metala i O.
- **Amfoterni oksidi:**
  - Anhidridi amfoternih „hidroksida”: ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
  - Grade ih elementi sa većom elektronegativnošću ( $1,5 < \chi < 2,4$ ).

## KISEONIK

### OKSIDI

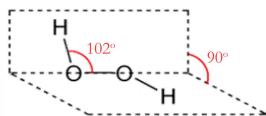
- **Kiseli oksidi:**
  - Anhidridi kiselina.
  - Grade ih nemetali, kao i prelazni metali sa velikim oksidacionim brojevima (npr. CrO<sub>3</sub>).
- **Neutralni oksidi:**
  - Ne reaguju sa vodom, niti sa kiselinama i bazama.
  - Mali broj oksida (CO, N<sub>2</sub>O).
- U periodama se svojstva oksida menjaju od jako baznih do jako kiselih.
- U grupama, sa porastom Z, opada kiselici, a raste bazni karakter oksida.
- Ako element gradi više oksida, sa porastom oksidacionog broja raste kisel karakter oksida.

$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{BeO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
1	2	3	4	5
3	4	5	6	7
4	5	6	7	8
5	6	7	8	9
6	7	8	9	10
7	8	9	10	11
8	9	10	11	12
9	10	11	12	13
10	11	12	13	14
11	12	13	14	15
12	13	14	15	16
13	14	15	16	17
14	15	16	17	18
15	16	17	18	19
16	17	18	19	20
17	18	19	20	21
18	19	20	21	22
19	20	21	22	23
20	21	22	23	24
21	22	23	24	25
22	23	24	25	26
23	24	25	26	27
24	25	26	27	28
25	26	27	28	29
26	27	28	29	30
27	28	29	30	31
28	29	30	31	32
29	30	31	32	33
30	31	32	33	34
31	32	33	34	35
32	33	34	35	36
33	34	35	36	37
34	35	36	37	38
35	36	37	38	39
36	37	38	39	40
37	38	39	40	41
38	39	40	41	42
39	40	41	42	43
40	41	42	43	44
41	42	43	44	45
42	43	44	45	46
43	44	45	46	47
44	45	46	47	48
45	46	47	48	49
46	47	48	49	50
47	48	49	50	51
48	49	50	51	52
49	50	51	52	53
50	51	52	53	54
51	52	53	54	55
52	53	54	55	56
53	54	55	56	57
54	55	56	57	58
55	56	57	58	59
56	57	58	59	60
57	58	59	60	61
58	59	60	61	62
59	60	61	62	63
60	61	62	63	64
61	62	63	64	65
62	63	64	65	66
63	64	65	66	67
64	65	66	67	68
65	66	67	68	69
66	67	68	69	70
67	68	69	70	71
68	69	70	71	72
69	70	71	72	73
70	71	72	73	74
71	72	73	74	75
72	73	74	75	76
73	74	75	76	77
74	75	76	77	78
75	76	77	78	79
76	77	78	79	80
77	78	79	80	81
78	79	80	81	82
79	80	81	82	83
80	81	82	83	84
81	82	83	84	85
82	83	84	85	86
83	84	85	86	87
84	85	86	87	88
85	86	87	88	89
86	87	88	89	90
87	88	89	90	91
88	89	90	91	92
89	90	91	92	93
90	91	92	93	94
91	92	93	94	95
92	93	94	95	96
93	94	95	96	97
94	95	96	97	98
95	96	97	98	99
96	97	98	99	100
97	98	99	100	101
98	99	100	101	102
99	100	101	102	103
100	101	102	103	104
101	102	103	104	105
102	103	104	105	106
103	104	105	106	107
104	105	106	107	108
105	106	107	108	109
106	107	108	109	110
107	108	109	110	111
108	109	110	111	112
109	110	111	112	113
110	111	112	113	114
111	112	113	114	115
112	113	114	115	116
113	114	115	116	117
114	115	116	117	118
115	116	117	118	119
116	117	118	119	120
117	118	119	120	121
118	119	120	121	122
119	120	121	122	123
120	121	122	123	124
121	122	123	124	125
122	123	124	125	126
123	124	125	126	127
124	125	126	127	128
125	126	127	128	129
126	127	128	129	130
127	128	129	130	131
128	129	130	131	132
129	130	131	132	133
130	131	132	133	134
131	132	133	134	135
132	133	134	135	136
133	134	135	136	137
134	135	136	137	138
135	136	137	138	139
136	137	138	139	140
137	138	139	140	141
138	139	140	141	142
139	140	141	142	143
140	141	142	143	144
141	142	143	144	145
142	143	144	145	146
143	144	145	146	147
144	145	146	147	148
145	146	147	148	149
146	147	148	149	150
147	148	149	150	151
148	149	150	151	152
149	150	151	152	153
150	151	152	153	154
151	152	153	154	155
152	153	154	155	156
153	154	155	156	157
154	155	156	157	158
155	156	157	158	159
156	157	158	159	160
157	158	159	160	161
158	159	160	161	162
159	160	161	162	163
160	161	162	163	164
161	162	163	164	165
162	163	164	165	166
163	164	165	166	167
164	165	166	167	168
165	166	167	168	169
166	167	168	169	170
167	168	169	170	171
168	169	170	171	172
169	170	171	172	173
170	171	172	173	174
171	172	173	174	175
172	173	174	175	176
173	174	175	176	177
174	175	176	177	178
175	176	177	178	179
176	177	178	179	180
177	178	179	180	181
178	179	180	181	182
179	180	181	182	183
180	181	182	183	184
181	182	183	184	185
182	183	184	185	186
183	184	185	186	187
184	185	186	187	188
185	186	187	188	189
186	187	188	189	190
187	188	189	190	191
188	189	190	191	192
189	190	191	192	193
190	191	192	193	194
191	192	193	194	195
192	193	194	195	196
193	194	195	196	197
194	195	196	197	198
195	196	197	198	199
196	197	198	199	200
197	198	199	200	201
198	199	200	201	202
199	200	201	202	203
200	201	202	203	204
201	202	203	204	205
202	203	204	205	206
203	204	205	206	207
204	205	206	207	208
205	206	207	208	209
206	207	208	209	210
207	208	209	210	211
208	209	210	211	212
209	210	211	212	213
210	211	212	213	214
211	212	213	214	215
212	213	214	215	216
213	214	215	216	217
214	215	216	217	218
215	216	217	218	219
216	217	218	219	220
217	218	219	220	221
218	219	220	221	222
219	220	221	222	223
220	221	222	223	224
221	222	223	224	225
222	223	224	225	226
223	224	225	226	227
224	225	226	227	228
225	226	227	228	229
226	227	228	229	230
227	228	229	230	231
228	229	230	231	232
229	230	231	232	233
230	231	232	233	234
231	232	233	234	235
232	233	234	235	236
233	234	235	236	237
234	235	236	237	238
235	236	237	238	239
236	237	238	239	240
237	238	239	240	241
238	239	240	241	24

## KISEONIK

### VODONIK-PEROKSID, $\text{H}_2\text{O}_2$

- Pojava katenacije:
  - maksimalno dva atoma kiseonika povezana jednostrukom vezom
  - oksidacioni broj -I
- Uvijena građa molekula:
  - rotacija oko O–O veze je relativno slobodna



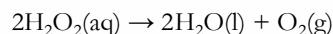
- Laboratorijski se dobija u reakciji jonske izmene:



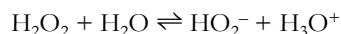
## KISEONIK

### VODONIK-PEROKSID, $\text{H}_2\text{O}_2$

- Nestabilna supstanca → u vodenom rastvoru se postepeno razlaže:



- Razlaganje se odigrava relativno sporo.
  - Reakciju drastično ubrzavaju katalizatori  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{OH}^-$ , joni teških metala...
- Slaba kiselina →  $K_{\text{a}_1} = 1,8 \cdot 10^{-12}$ :



- Kada se reakcija odigrava u baznoj sredini nalazi se u obliku  $\text{HO}_2^-$ .
- Oksidaciono sredstvo:

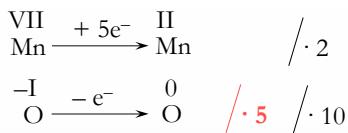
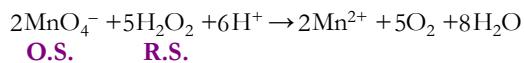
- u kiseloj sredini     $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\ominus = 1,78 \text{ V}$
- u baznoj sredini     $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^- \quad E^\ominus = 0,88 \text{ V}$

## KISEONIK

### VODONIK-PEROKSID, $\text{H}_2\text{O}_2$

- U reakciji sa jačim oksidacionim sredstvom ponaša se kao redukciono sredstvo:
  - u kiseloj sredini  $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$   $E^\ominus = 0,70 \text{ V}$
  - u baznoj sredini  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$   $E^\ominus = -0,08 \text{ V}$

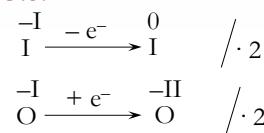
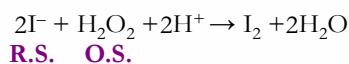
- Primer.



## KISEONIK

### VODONIK-PEROKSID, $\text{H}_2\text{O}_2$

- Primer.



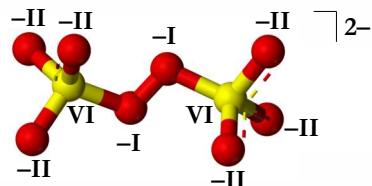
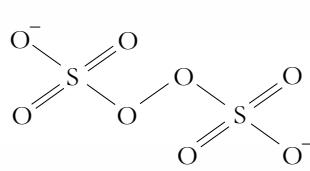
- Koristi se kao:

- sredstvo za beljenje
- sredstvo za dezinfekciju

## KISEONIK

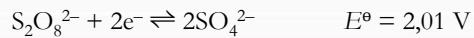
### PEROKSI-JEDINJENJA

- Sadrže  $-O-O-$  grupu ( $O_2^{2-}$ ).
- Najvažnije jedinjenje: peroksidisumporna kiselina,  $H_2S_2O_8$ .



$S_2O_8^{2-}$ , peroksidisulfat-jon

- Veoma jako oksidaciono sredstvo:



## KISEONIK

### PEROKSI-JEDINJENJA

- Primer.

