



# Химия элементов VIA группы

## Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)

Периоды	Группы элементов																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	<b>(1H)</b>																<b>1H</b>	<b>2He</b>
2	<b>3Li</b>	<b>4Be</b>											<b>5B</b>	<b>6C</b>	<b>7N</b>	<b>8O</b>	<b>9F</b>	<b>10Ne</b>
3	<b>11Na</b>	<b>12Mg</b>											<b>13Al</b>	<b>14Si</b>	<b>15P</b>	<b>16S</b>	<b>17Cl</b>	<b>18Ar</b>
4	<b>19K</b>	<b>20Ca</b>	<b>21Sc</b>	<b>22Ti</b>	<b>23V</b>	<b>24Cr</b>	<b>25Mn</b>	<b>26Fe</b>	<b>27Co</b>	<b>28Ni</b>	<b>29Cu</b>	<b>30Zn</b>	<b>31Ga</b>	<b>32Ge</b>	<b>33As</b>	<b>34Se</b>	<b>35Br</b>	<b>36Kr</b>
5	<b>37Rb</b>	<b>38Sr</b>	<b>39Y</b>	<b>40Zr</b>	<b>41Nb</b>	<b>42Mo</b>	<b>43Tc</b>	<b>44Ru</b>	<b>45Rh</b>	<b>46Pd</b>	<b>47Ag</b>	<b>48Cd</b>	<b>49In</b>	<b>50Sn</b>	<b>51Sb</b>	<b>52Te</b>	<b>53I</b>	<b>54Xe</b>
6	<b>55Cs</b>	<b>56Ba</b>	<b>57La*</b>	<b>72Hf</b>	<b>73Ta</b>	<b>74W</b>	<b>75Re</b>	<b>76Os</b>	<b>77Ir</b>	<b>78Pt</b>	<b>79Au</b>	<b>80Hg</b>	<b>81Tl</b>	<b>82Pb</b>	<b>83Bi</b>	<b>84Po</b>	<b>85At</b>	<b>86Rn</b>
7	<b>87Fr</b>	<b>88Ra</b>	<b>89Ac**</b>	<b>104Db</b>	<b>105Ll</b>	<b>106Rf</b>	<b>107Bh</b>	<b>108Hn</b>	<b>109Mt</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>112</b>	<b>...</b>	<b>...</b>				
	<b>s<sup>1</sup></b>	<b>s<sup>2</sup></b>	<b>d<sup>1</sup></b>	<b>d<sup>2</sup></b>	<b>d<sup>3</sup></b>	<b>d<sup>4</sup></b>	<b>d<sup>5</sup></b>	<b>d<sup>6</sup></b>	<b>d<sup>7</sup></b>	<b>d<sup>8</sup></b>	<b>d<sup>9</sup></b>	<b>d<sup>10</sup></b>	<b>p<sup>1</sup></b>	<b>p<sup>2</sup></b>	<b>p<sup>3</sup></b>	<b>p<sup>4</sup></b>	<b>p<sup>5</sup></b>	<b>p<sup>6</sup></b>
	<b>s</b>		<b>d</b>										<b>p</b>					

\*Лантаноиды

<b>58Ce</b>	<b>59Pr</b>	<b>60Nd</b>	<b>61Pm</b>	<b>62Sm</b>	<b>63Eu</b>	<b>64Gd</b>	<b>65Tb</b>	<b>66Dy</b>	<b>67Ho</b>	<b>68Er</b>	<b>69Tm</b>	<b>70Yb</b>	<b>71Lu</b>
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

\*\*Актиноиды

<b>90Th</b>	<b>91Pa</b>	<b>92U</b>	<b>93Np</b>	<b>94Pu</b>	<b>95Am</b>	<b>96Cm</b>	<b>97Bk</b>	<b>98Cf</b>	<b>99Es</b>	<b>100Fm</b>	<b>101Md</b>	<b>102No</b>	<b>103Lr</b>
-------------	-------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------------	--------------	--------------	--------------

# O, S, Se, Te, Po

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{2-}$	Э.О.	Степени окисления
<b>O</b>	<b>0,73</b>	<b>1,24</b>	<b>3,44</b>	<b>-2, -1, 0, (+2)</b>
<b>S</b>	<b>1,02</b>	<b>1,70</b>	<b>2,58</b>	<b>-2, 0, +4, +6</b>
<b>Se</b>	<b>1,17</b>	<b>1,84</b>	<b>2,55</b>	<b>-2, 0, +4, +6</b>
<b>Te</b>	<b>1,35</b>	<b>2,07</b>	<b>2,10</b>	<b>-2, 0, +4, +6</b>
<b>Po</b>	<b>1,64</b>	<b>-</b>	<b>2,00</b>	<b>(-3), 0, +3, (+5)</b>

# Содержание в земной коре и минералы

**O** – 1 место (49,3 масс.% земной коры; 21% атмосферы)

**S** – 14 место (0,1 масс.%); самородная сера,  
 $\text{FeS}_2$  – пирит (см. рисунок),  $\text{ZnS}$  – вюрцит,  
 $\text{PbS}$  – галенит,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс и др.

**Se** – 62 место ( $8 \cdot 10^{-5}$  масс.%); рассеянный,  
сопутствует сульфидам.

**Te** – 79 место ( $10^{-6}$  масс.%); рассеянный,  
сопутствует сульфидам.

**Po** – следы; в урановых рудах;

полоний радиоактивен:

$^{210}\text{Po}$  ( $\tau_{1/2} = 138$  дней).



# Открытие элементов

- O** – 1774 г. англ. Пристли, 1772 г. швед Шееле, 1775 г. француз Лавуазье; от греч. «рождающий кислоты».
- S** – известна с древнейших времен.
- Se** – 1817 г. швед Берцелиус, от греч. «Селена» – Луна.
- Te** – 1798 г. немец Клапрот, от греч. «Теллус» – Земля.
- Po** – 1898 г., Склодовская-Кюри и Кюри, «Полония» – Польша.

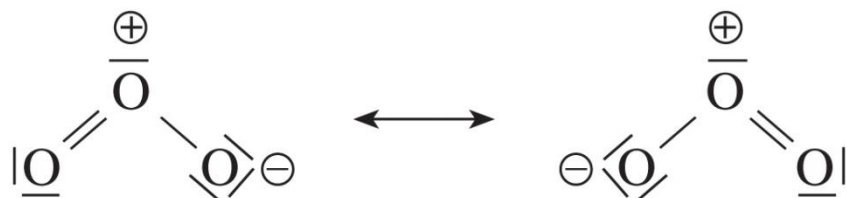
# Кислород

Ст. ок.	0	-1	-2	+2
Примеры	$O_2$ , $O_3$	$H_2O_2$ и произв.	$H_2O$ , оксиды и произв.	$OF_2$

# Аллотропные модификации O

$O_2$  – б/ц газ,  $T_{\text{кип}} = -183 \text{ }^\circ\text{C}$ , голубая жидкость

$O_3$  – озон, синий газ,  $T_{\text{кип}} = -112 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $\Delta_f G^0 = +163 \text{ кДж/моль}$ , взрывоопасен,  
очень реакционноспособный



$Ag + O_2 = \text{нет реакции}$

$2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2$

# Получение $O_2$

В природе: воздух, вода, оксидные минералы.

## ПОЛУЧЕНИЕ:

- В промышленности:

1) фракционная перегонка жидкого воздуха

2) электролиз воды

- В лаборатории:



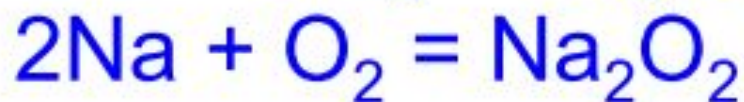
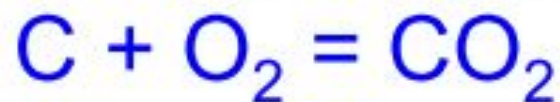
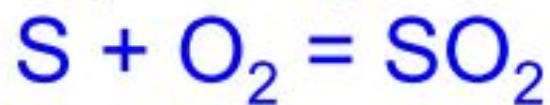
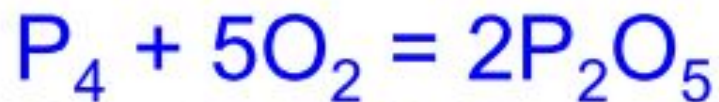


# Свойства кислорода

- Кислород окислитель. Сильный!



Окисляет металлы и неметаллы

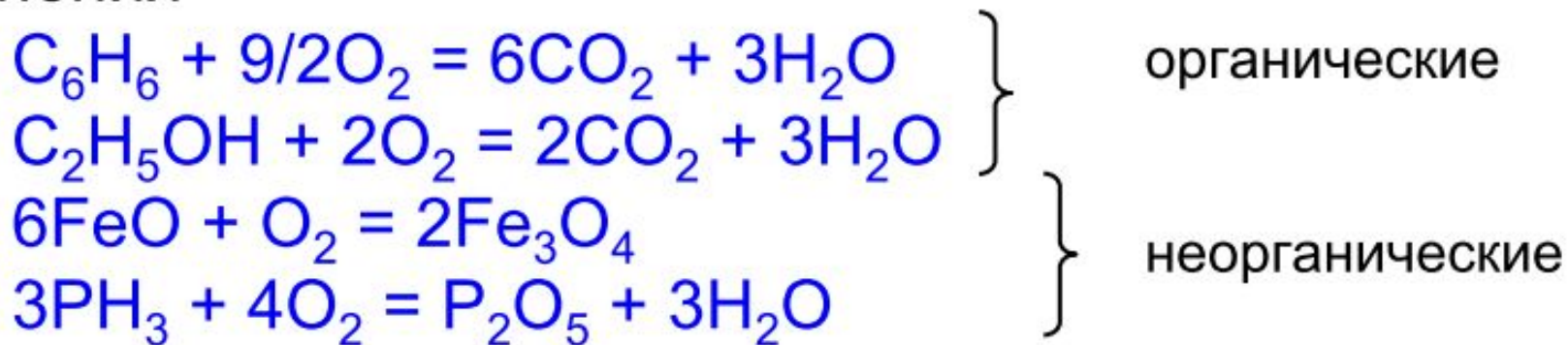


} неметаллы

} металлы

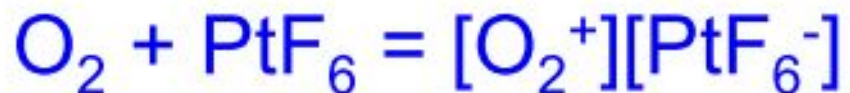
# Свойства кислорода

Окисляет органические и неорганические соединения

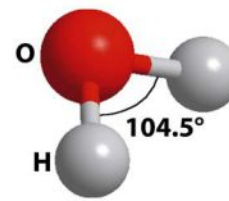


- Восстановительные свойства (см. получение или химию фтора):

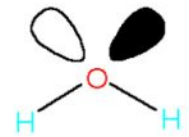
Окисляется сильными окислителями



# Вода и ее свойства

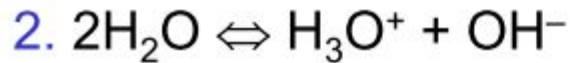


$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$

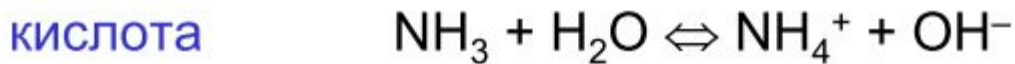
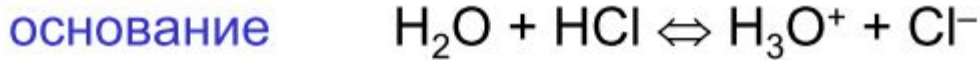


$sp^3$  – гибридизация  
 $AB_2E_2$  по Гиллеспи

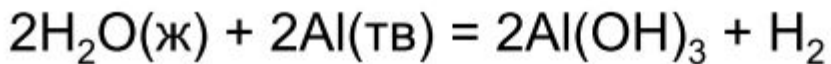
$$1. \Delta_f G_{298}^0 = -237.1 \text{ кДж/моль} \quad \varepsilon_{298} = 78.39 \quad \mu = 1.84 \text{ D}$$
$$d_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3 \quad d_{\text{ТВ}} = 0.92 \text{ г/см}^3$$



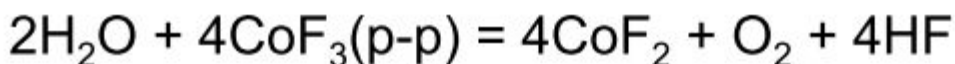
$$K_W = 1 \cdot 10^{-14}$$



## 3. Окислитель

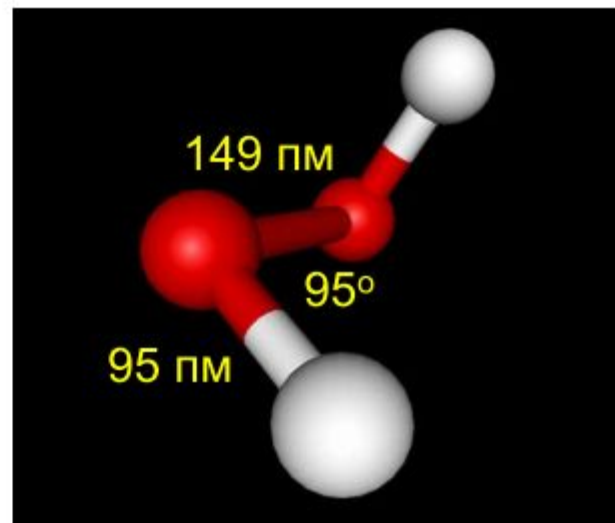


## 4. Восстановитель

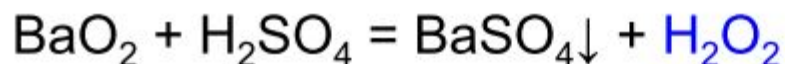


# Пероксид водорода

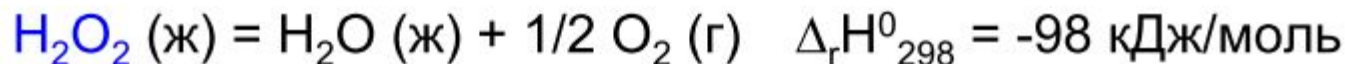
$\text{H}_2\text{O}_2$  бледно-голубая жидкость  
 $T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$  (с разложением)  
 $\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$   
 $\mu = 1.57 \text{ D}$



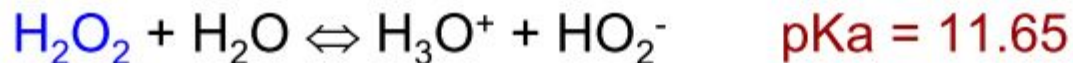
Получение:



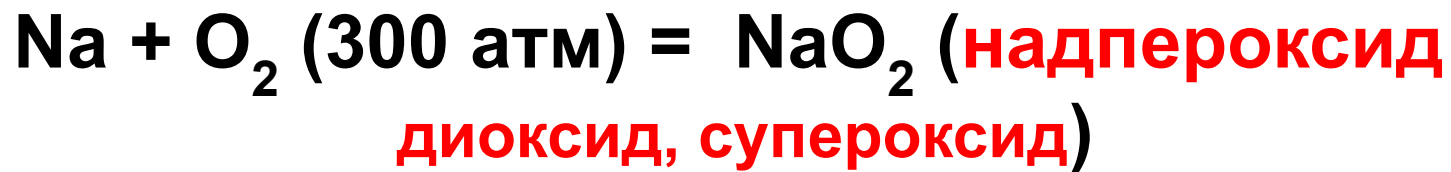
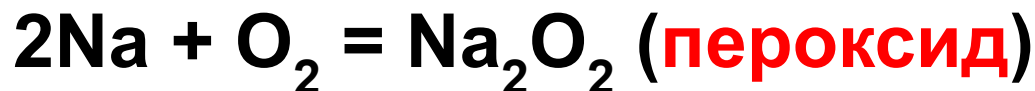
Разложение:



Кислота:



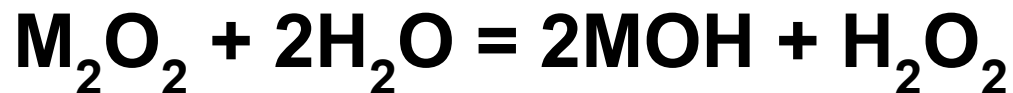
# Пероксиды, надпероксиды, озониды



Регенерация «воздуха» («проветривание» подлодок)

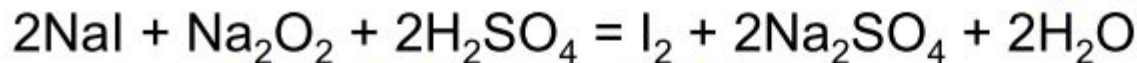


Взаимодействие с водой:



## Red/OX свойства $\text{H}_2\text{O}_2$

### 1. Сильный окислитель в кислой среде



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.78 \text{ В}$$

### 2. Восстановитель в кислой среде



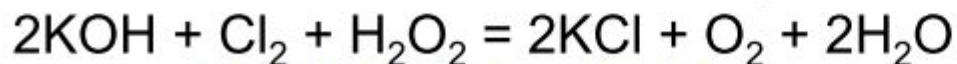
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

### 3. Окислитель в щелочной среде



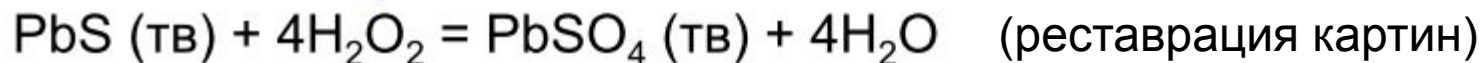
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

### 4. Восстановитель в щелочной среде



$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.15 \text{ В}$$

### 5. Гетерогенный окислитель

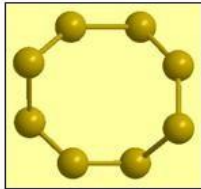
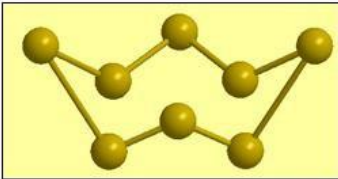
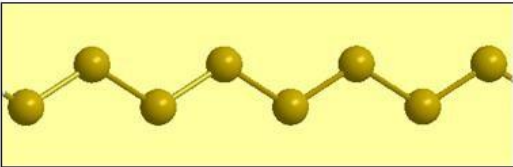


# ПОДГРУППА СЕРЫ

# Простые вещества S, Se, Te

S – ромбическая ( $S_8$ ), моноклинная ( $S_8$ ) при  $t > 95^\circ\text{C}$ ,  
в расплаве спирали  $S_x$  (катенация)

## Аллотропные модификации серы

кристаллическая		пластическая
ромбическая	моноклинная	
		
Лимонно-желтый кристаллы	Темно-желтые кристаллы	Резиноподобная масса темно-коричневого цвета
$t_{\text{плавлен.}} = 112,8^\circ\text{C}$ плотность = 2,06 г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{плавления}} = 119,3^\circ\text{C}$ плотность = 1,957 г/см <sup>3</sup>	Образуется при резком охлаждении расплава плотность = 2,046 г/см <sup>3</sup>



Se –  $Se_8$   
Te –  $Te_x$



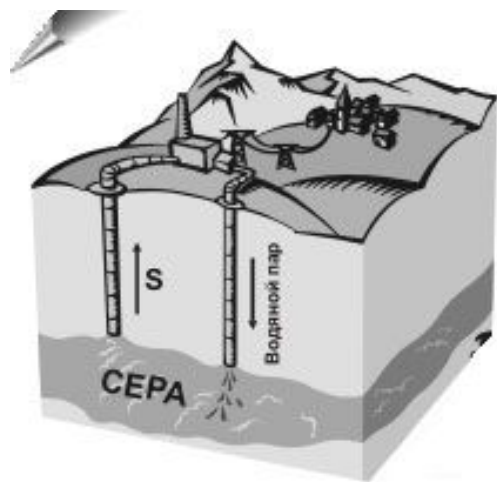


# Сера

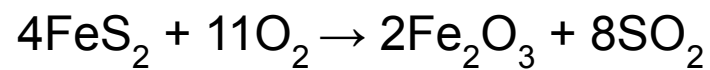
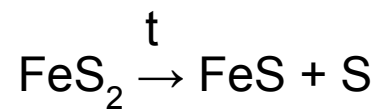
## ДОБЫЧА



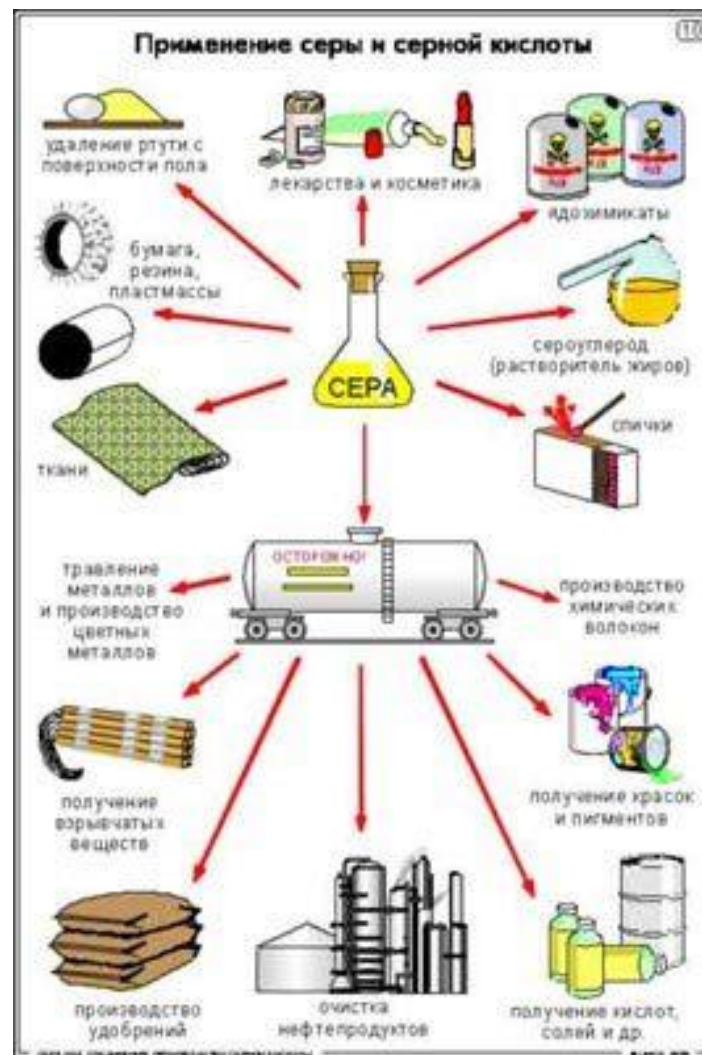
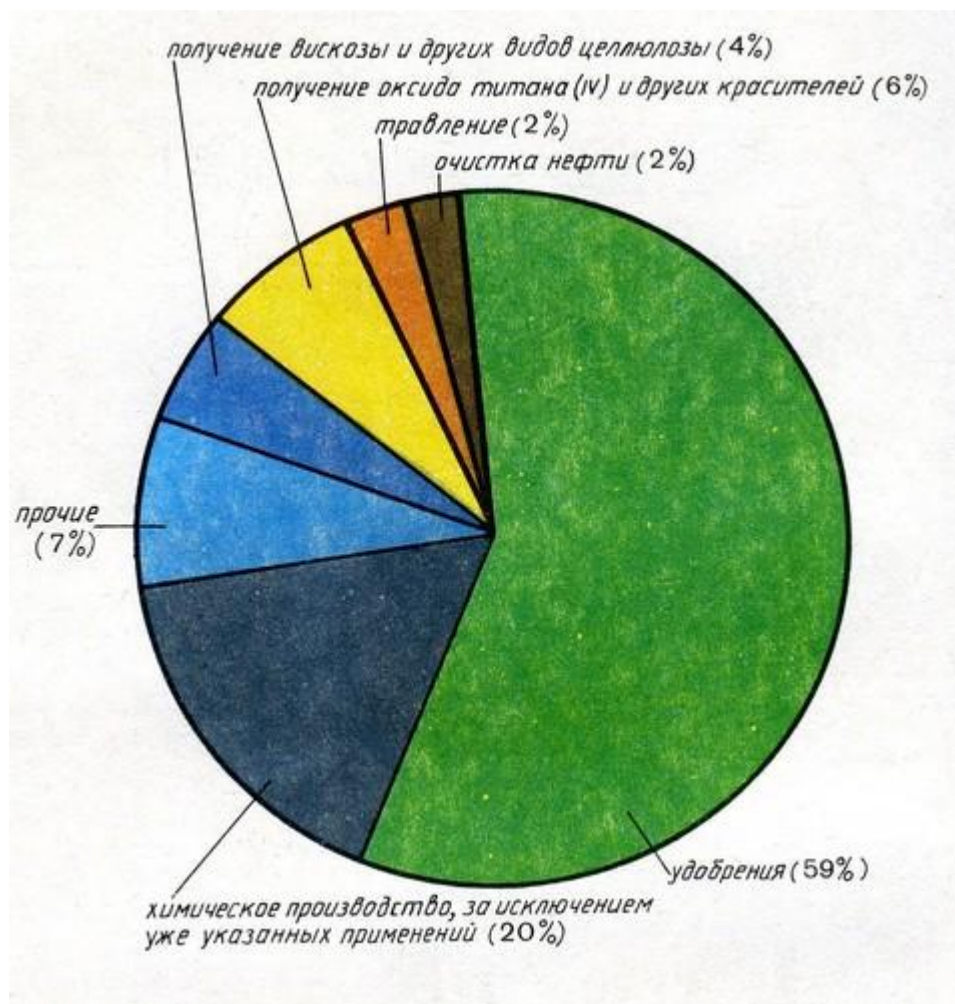
Вручную



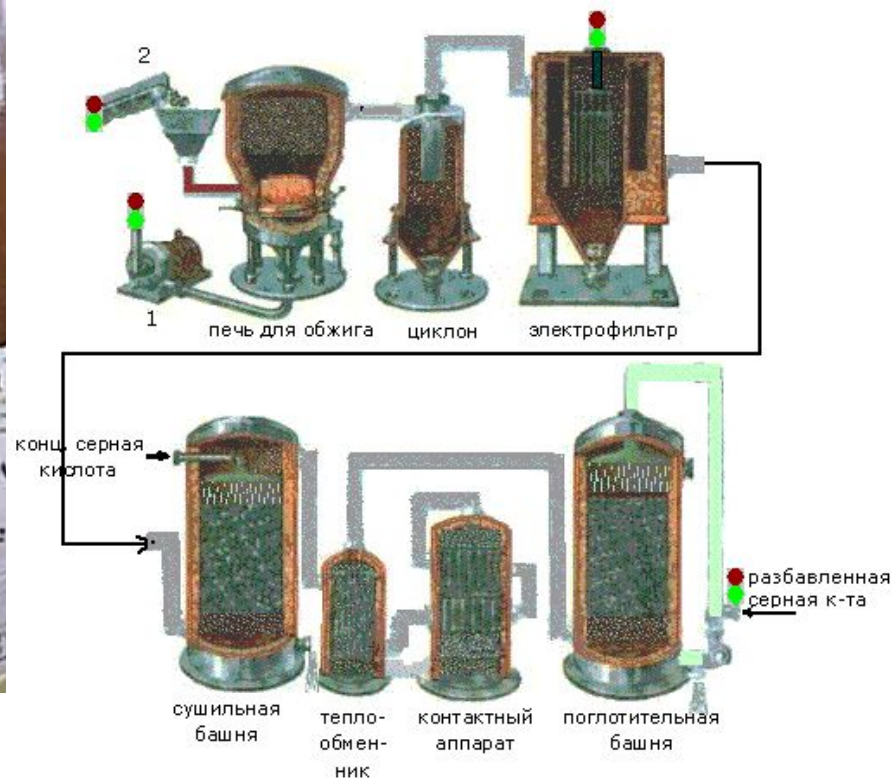
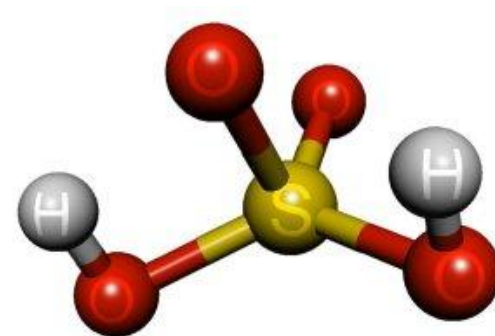
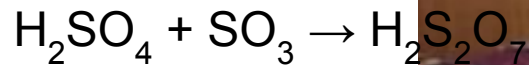
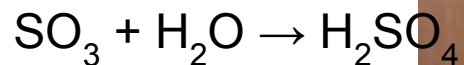
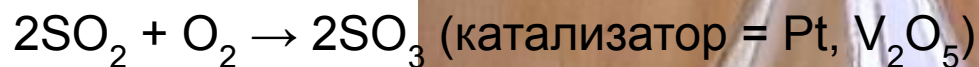
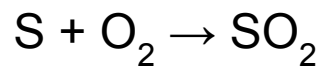
Из по земли



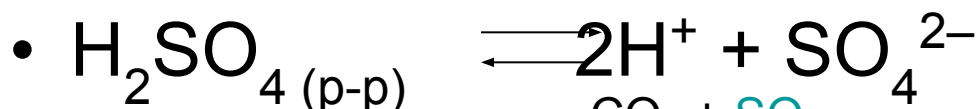
# Серная кислота – кровь химической промышленности



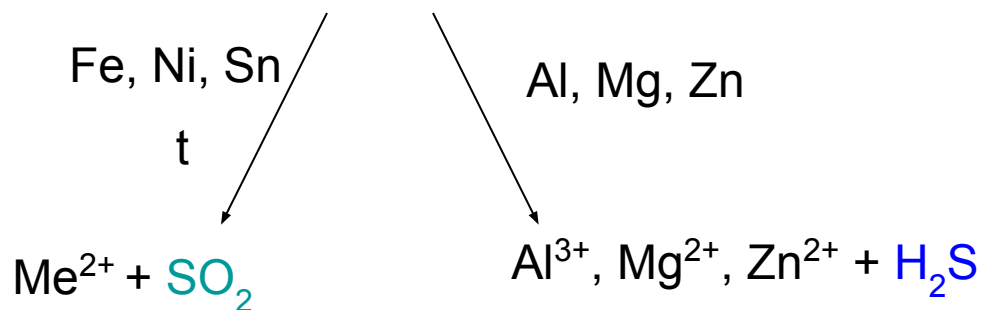
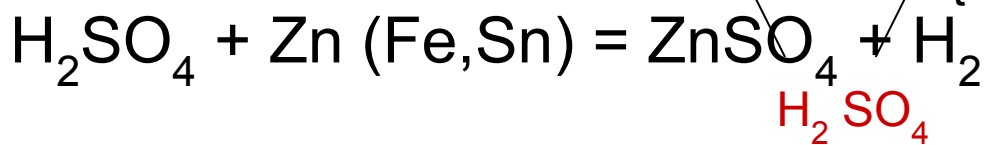
# Синтез серной кислоты (олеума)



# Еще о серной кислоте



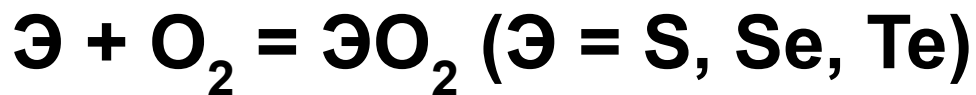
Не реагирует с **неметаллами** и **металлами** стоящими правее водорода в ряду напряжений (Cu, Ag, Au и др.), но с активными металлами:



Концентрированная кислота окисляет за счет  $\Delta E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$

# Свойства S, Se, Te

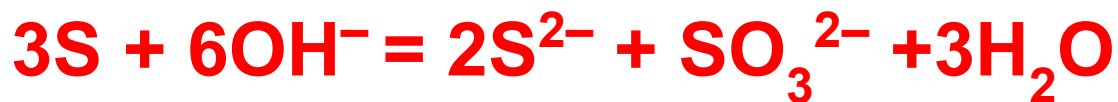
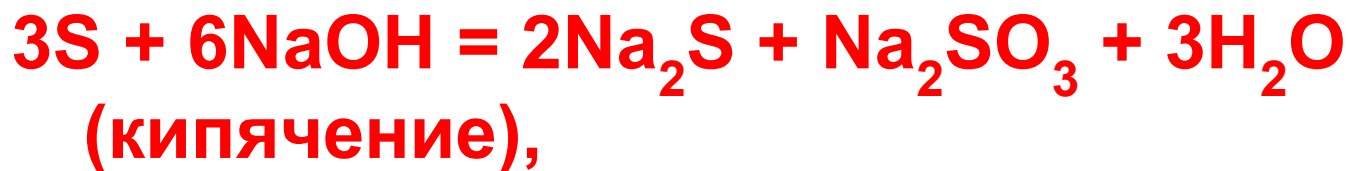
- Восстановительные:



- Окислительные:



- Диспропорционирование:



$$\Delta E^0 = +0.13 \text{ В}$$

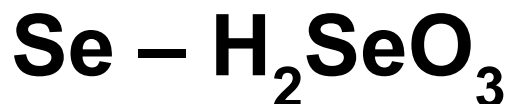
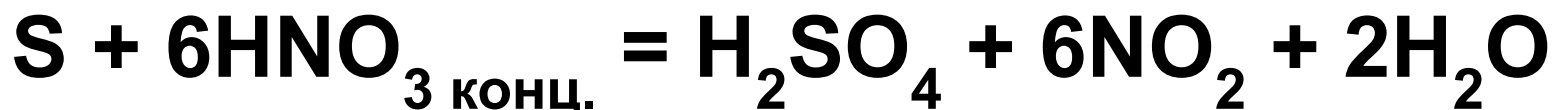
Se и Te не реагируют со щелочами ( $\Delta E^0 < 0$ )

# Реакции с кислотами

- Кислоты–неокислители:

$\text{Э} + \text{HCl} = \text{нет реакции}$  ( $\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

- Кислоты–окислители:



# Кислотно-основные свойства

Сила кислоты растет



$H_2Э$	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
$pK_{a1}$	16	7	4	3

К-та	$H_2SO_4$	$H_2SeO_4$	$H_6TeO_6$ – орто
Св-ва	сильная	сильная	$pK_{a1} = 8, pK_{a2} = 11,$ $pK_{a3} = 15$

К-та	$H_2SO_3$	$H_2SeO_3$	$H_2TeO_3$
Св-ва	$pK_{a1} = 2$	$pK_{a1} = 3$	$pK_{a1} = 6$ $pK_b = 11$

Сила кислоты уменьшается

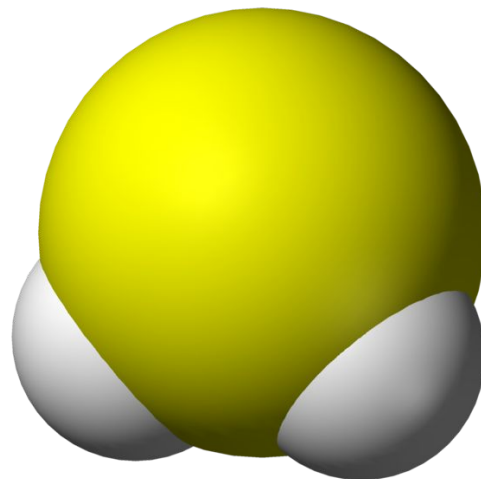




Сероводород представляет собой бесцветный и весьма ядовитый газ, уже 1 часть которого на 100 000 частей воздуха обнаруживается по его характерному запаху (тухлых яиц).

Один объём воды растворяет в обычных условиях около 3 объемов сероводорода (с образованием приблизительно 0,1 М раствора (сероводородной воды)). При нагревании растворимость понижается.

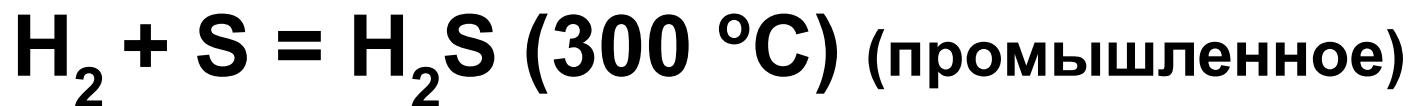
Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре [угол  $\text{HSH} = 92^\circ$ ].





# H<sub>2</sub>S

## Получение:



## Окисление сероводорода в водных растворах:

1) до S:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

2) до  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\text{HNO}_3$  конц.,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{BiO}_3^{3-}$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$

Растворимые соли гидролизуются.

Нерастворимые сульфиды часто окрашены:

$\text{CdS}$  желтый,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  оранжевый,  $\text{PbS}$  черный,  
 $\text{ZnS}$  белый,  $\text{CuS}$  черный.

# Гидриды элементов VIA группы

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(Н-Э), пм	96	134	146	169
$\angle(\text{Э}-\text{Н}-\text{Э}),^\circ$	104.5	92	91	90
pKa <sub>1</sub>	14	7.05	4.0	3.0
pKa <sub>2</sub>	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°С

# Гидриды элементов VIA группы

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6

