

Химия общая и
неорганическая. **Лекция.**

**P-элементы VI A группы
и свойства их
соединений.**

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетический уровень		
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII				
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б			
1	1	H 1.008 ВОДОРОД																He 4.003 ГЕЛИЙ	2	
2	2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.0122 БЕРИЛЛИЙ	B 10.811 БОР	C 12.011 УГЛЕРОД	N 14.007 АЗОТ	O 15.999 КИСЛОРОД	F 18.998 ФТОР	Ne 20.179 НЕОН										10	
3	3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.312 МАГНИЙ	Al 26.982 АЛЮМИНИЙ	Si 28.086 КРЕМНИЙ	P 30.974 ФОСФОР	S 32.064 СЕРА	Cl 35.453 ХЛОР	Ar 39.948 АРГОН										18	
4	4	K 39.102 КАЛИЙ	Ca 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.956 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.941 ВАНАДИЙ	Cr 51.996 ХРОМ	Mn 54.938 МАРГАНЕЦ	Fe 55.849 ЖЕЛЕЗО	Co 58.933 КОБАЛЬТ	Ni 58.7 НИКЕЛЬ									
	5	Cu 63.546 МЕДЬ	Zn 65.37 ЦИНК	Ga 69.72 ГАЛЛИЙ	Ge 72.59 ГЕРМАНИЙ	As 74.922 АРСЕН	Se 78.96 СЕЛЕН	Br 79.904 БРОМ	Kr 83.8 КРИПТОН											36
5	6	Rb 85.468 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.906 ИТРИЙ	Zr 91.22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.906 НИОБИЙ	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	Tc 98 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101.07 РУТЕНИЙ	Rh 102.905 РОДИЙ	Pd 106.4 ПАЛЛАДИЙ									
	7	Ag 107.868 СЕРЕБРО	Cd 112.41 КАДМИЙ	In 114.82 ИНДИЙ	Sn 118.69 ОЛОВО	Sb 121.75 СУРЬМА	Te 127.6 ТЕЛЛУР	I 126.905 ИОД	Xe 131.3 КСЕНОН											54
6	8	Cs 132.905 ЦЕЗИЙ	Ba 137.34 ВАРИЙ	La-71 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.948 ТАНТАЛ	W 183.85 ВОЛЬФРАМ	Re 186.207 РЕНИЙ	Os 190.2 ОСМИЙ	Ir 192.22 ИРИДИЙ	Pt 195.09 ПЛАТИНА									
	9	Au 196.967 ЗОЛОТО	Hg 200.59 РУТУТЬ	Tl 204.37 ТАЛЛИЙ	Pb 207.19 СВИНЕЦ	Bi 208.98 ВИСМУТ	Po 209 ПОЛОНИЙ	At 210 АСТАТ	Rn 222 РАДОН											86
7	10	Fr 223 ФРАНЦИЙ	Ra 226 РАДИЙ	Ac-103 АКТИНОИДЫ	Rf 261 РЕЗЕРФОРДИЙ	Db 262 ДУБИЙ	Sg 263 СИБОРГИЙ	Bh 264 БОРИЙ	Hn 265 ХАНИЙ	Mt 266 МЕЙТНЕРИЙ										
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇												RO ₄
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR												



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La ЛАНТАН 138.906	58 Ce ЦЕРИЙ 140.12	59 Pr ПРАЗЕОДИЙ 140.908	60 Nd НЕОДИМ 144.24	61 Pm ПРОМЕТИЙ (145)	62 Sm САМАРИЙ 150.4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151.96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157.25	65 Tb ТЕРБИЙ 158.928	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162.5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164.93	68 Er ЭРБИЙ 167.26	69 Tm ТУЛЬИЙ 168.934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173.04	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174.97
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

А К Т И Н О И Д Ы

89 Ac АКТИНИЙ (227)	90 Th ТОРИЙ 232.038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ 231	92 U УРАН 238.029	93 Np НЕПУТУНИЙ 237	94 Pu ПУТОНИЙ 244	95 Am АМЕРИЦИЙ 243	96 Cm КЮРИЙ 247	97 Bk БЕРКЛИЙ 247	98 Cf КАЛИБОРНИЙ 251	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ 254	100 Fm ФЕРМИЙ 257	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ 258	102 No НОБЕЛИЙ 259	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ 260
----------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------

Элементы VIA-группы (халькогены)

	O	S	Se	Te	Po
Z	8	16	34	52	84
A_r	15,999	32,066	78,96	127,60	208,98
X	3,50	2,60	2,48	2,02	1,76

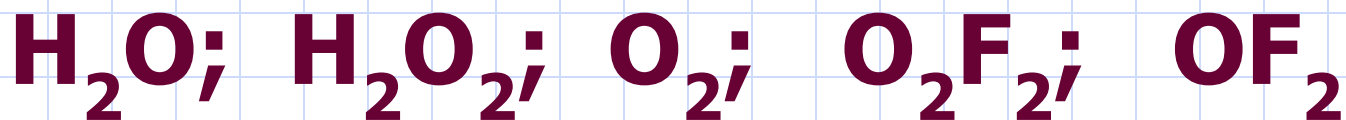
Элементы VIA-группы (халькогены)

- Общая электронная формула:



- Степени окисления:

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



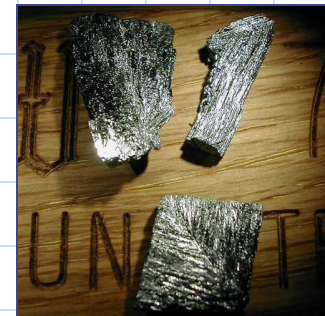
S, Se, Te (Po): -II, 0, (+II), +IV, +VI



Простые вещества



Теллур



- Аллотропия: O_2 , O_3 (озон)



Селен



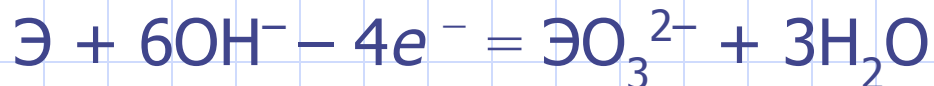
Сера



Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами

- $O_2, S_{(т)}, Se_{(т)}, Te_{(т)} + H_2O_{(ж)} \neq$
- $3S + 2H_2O \square 2H_2S + SO_2(t)$ (диспр-вание)
- $Te + 2H_2O \square TeO_2 + 2H_2\uparrow$
- $Po + 2HCl = PoCl_2 + 2H_2\uparrow$
- $3S + 6NaOH = Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3H_2O$

(Se,Te) (диспр-вание)



Соединения Э^{-II}

O S Se Te (Po)

восстановит. св-ва растут
термич. устойчивость падает

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
ΔG° , кДж/моль	-229	-34	+16	+85
K_k (H ₂ Э/HЭ ⁻ , водн. р-р)	-	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{-4}$	$\approx 10^{-3}$
K_k (HЭ ⁻ /Э ²⁻ , водн. р-р)	-	$\approx 10^{-13}$	$\approx 10^{-11}$	$\approx 10^{-12}$

кислотные св-ва растут

склонность M₂Э к гидролизу растет

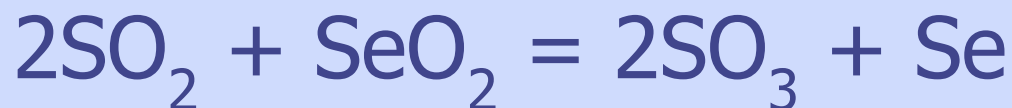
Кислородные кислоты

	S	Se	Te
IV	$\text{SO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	H_2SeO_3	H_2TeO_3
	слабые кислоты		
+VI	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_2TeO_4
	сильные кислоты		
			H_6TeO_6
			слабая кислота

Соединения Э^{+IV}



восст. св-ва падают



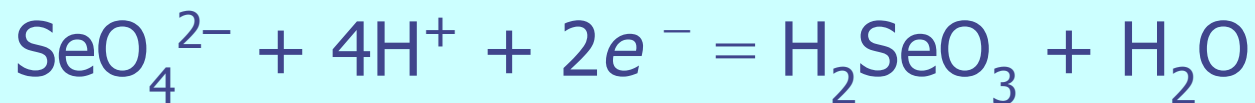
Соединения Э^{+VI}



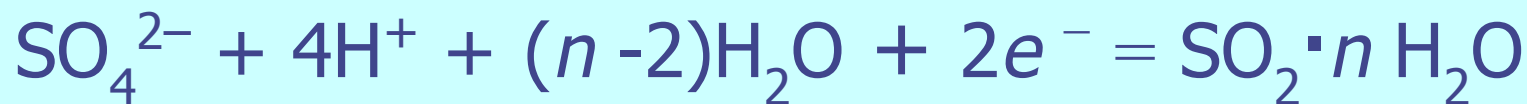
окисл. св-ва растут



Соединения Э^{+VI}



$$E^\circ = +1,15 \text{ В}$$



$$E^\circ = +0,18 \text{ В}$$

Устойчивые степени окисления:

O (-II)

Se и Te (+IV)

S (+VI)

Po (+II)

В природе

1. O 49,5 % (масс.)

15. S 0,048 %

60. Se $8 \cdot 10^{-5}$ %

74. Te $1 \cdot 10^{-6}$ %

87. Po $2 \cdot 10^{-14}$ %

Редкие
элементы

Самородная сера

Минералы – сульфиды:

- Пирит FeS_2
- Халькопирит CuFeS_2
- Сфалерит (цинковая обманка) ZnS
- Галенит (свинцовый блеск) PbS ...

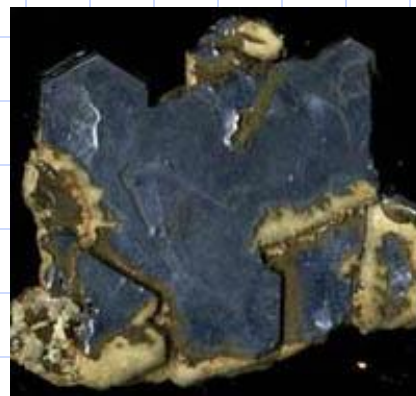
Минералы – сульфаты:

- Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$...



Сера

Пирит



Галенит



Халькопирит

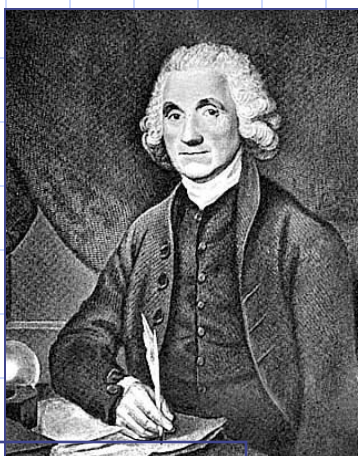
История открытия кислорода

В 1772 году К. Шееле, шведский химик, получил «огненный газ» (так он называл кислород). Позже, в 1774 году, Д. Пристли (Англия) выделил кислород. Химическая природа кислорода установлена А. Лавуазье.



К. Шееле

Термическое разложение HgO , KNO_3 , KMnO_4 , Ag_2CO_3 и др.



Дж. Пристли



А.Л. Лавуазье



История открытия Se, Te, Po



М. Склодовская-Кюри
(1867-1934)

Полоний впервые
получила в 1898 г.
М. Склодовская-
Кюри

Й. Берцелиус
(1779-1848)

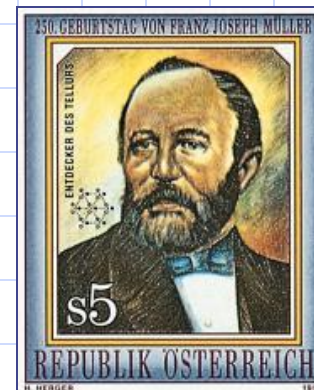


Селен открыли в 1817 г. Й.Я.
Берцелиус и Ю. Ган



Ю.Г. Ган
(1745-1818)

Теллур открыл в 1782 г. Ф.
Мюллер фон Райхенштайн
(название дал М. Клапрот)



Ф. Мюллер фон
Райхенштайн
(1740-1825)



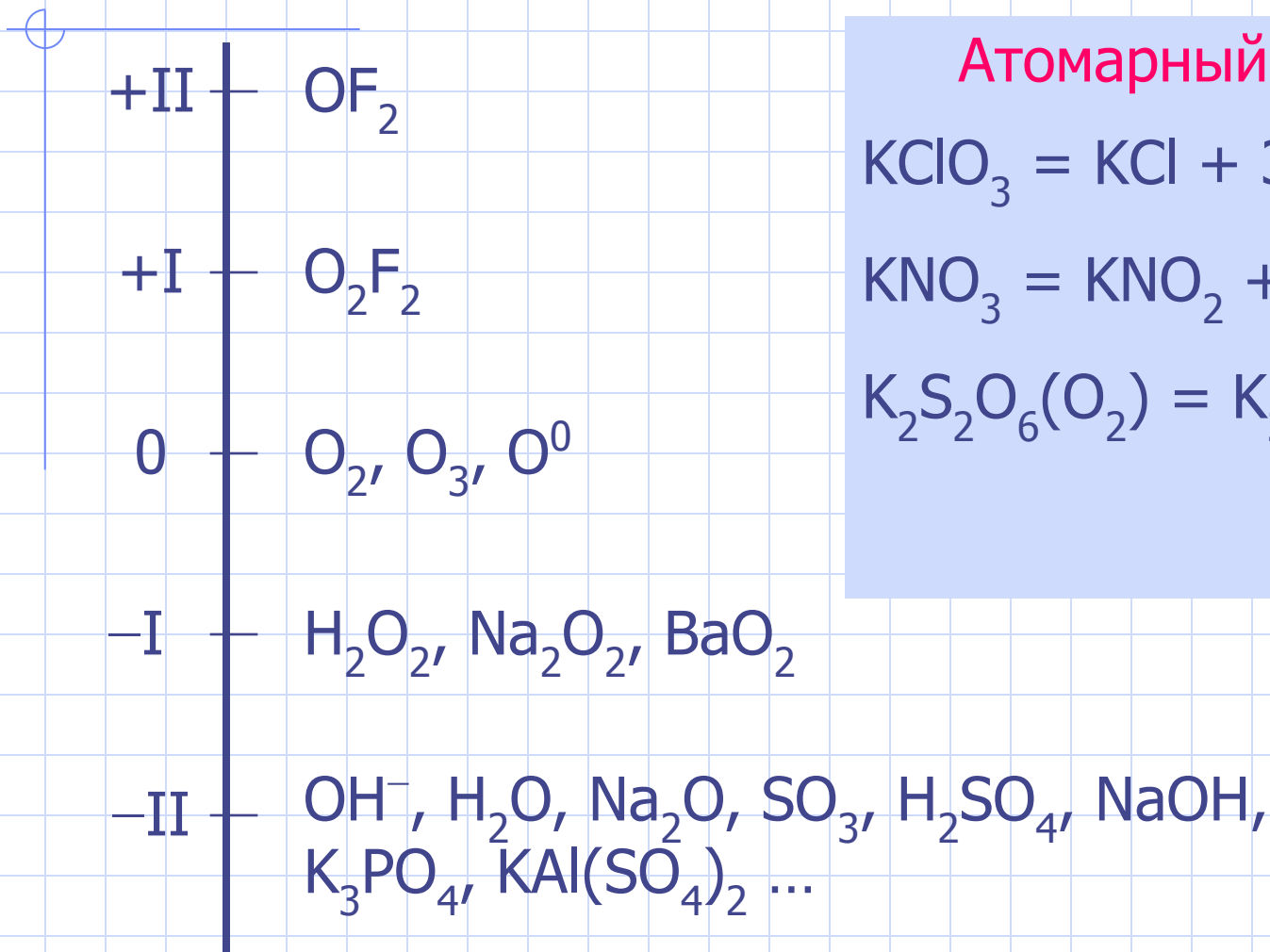
М. Клапрот
(1743-1817)

Кислород

- Кислород – самый распространенный элемент на Земле (49,5% масс.).
- Кислород существует в самородном виде (воздух) и входит в состав воды, горных пород и живых организмов.
- В атмосфере содержание кислорода – 23,13% масс. (20,94% по объему), в литосфере – 46,60%, около 85% в гидросфере (85,8% кислорода в океанах и 88,81% в чистой воде).



Шкала степеней окисления кислорода



Атомарный кислород



Физические и химические свойства O_2

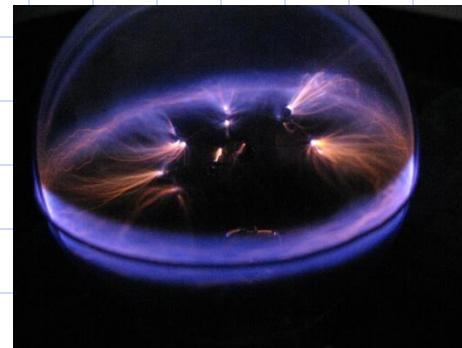
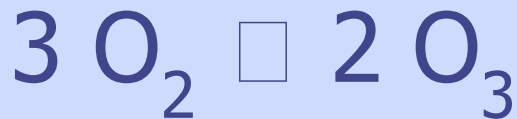


- O_2 – газ без цвета, запаха и вкуса, т.пл. $-218,7\text{ }^\circ\text{C}$, т.кип. $-182,96\text{ }^\circ\text{C}$, парамагнитен
- Жидкий O_2 голубого, твердый – синего цвета.
- O_2 растворим в воде (лучше, чем азот и водород).
- O_2 растворим в металлах, с которыми непосредственно не реагирует (при 450°C 1 см^3 золота и платины растворяют соответственно 77 и 48 см^3 кислорода).

Озон O₃

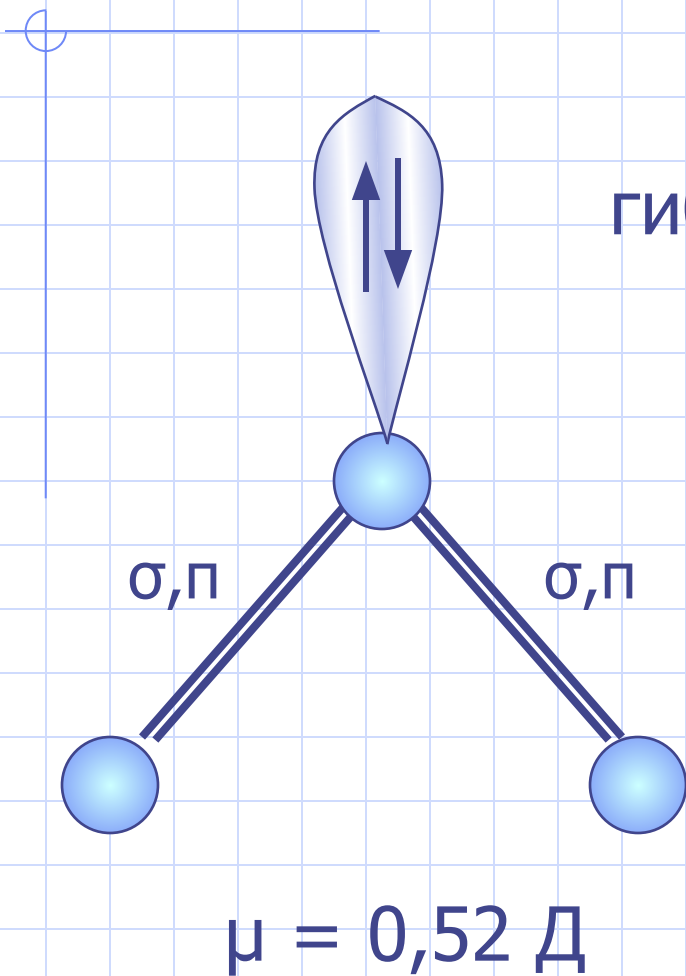
- O₃ – светло-синий газ, т.пл. –192,7 °С, т.кип. –111,9 °С, взрывоопасен и ядовит.
- В жидком состоянии – темно-голубой, в твердом – темно-фиолетовый.
- Получение:

электр. разряд



Озонаторы

Молекула O_3 полярна и диамагнитна

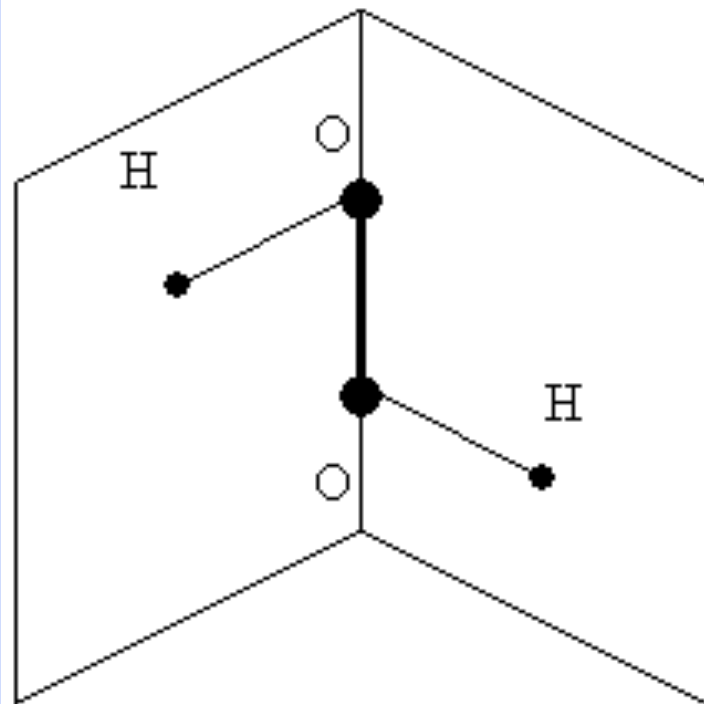
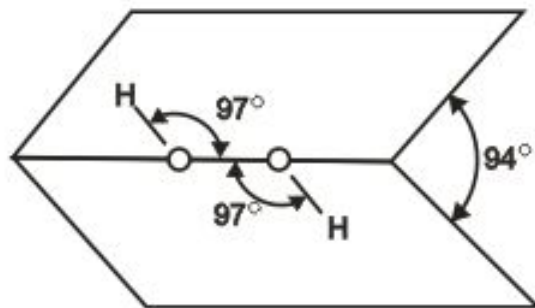


sp^2 –
гибридизация

- **Обнаружение** озона:
 $2KI + O_3 + H_2O =$
 $= I_2 + 2KOH + O_2$
- **Применение:** санитарная
обработка питьевой воды
(озонирование), отбеливание,
дезинфекция и т.п.

Пероксид водорода H_2O_2

- Молекула H_2O_2 **полярна** и **диамагнитна**
- H_2O_2 – бесцветная вязкая жидкость (в толстом слое – светло-голубая).



$$\mu = 2,26 \text{ Д}$$

Физические свойства H_2O и H_2O_2

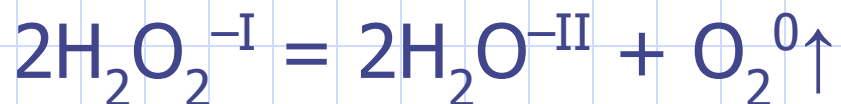
	Вода	Пероксид водорода
плотность, г/см^3	1,000 (4 °С)	1,448 (20 °С)
т.пл., °С	0,00	-0,43
т.кип., °С	100,00	+150 (разл.)

Водородные связи:



Пероксид водорода H_2O_2

- **Диспроп-вание** в присутствии катализаторов (например MnO_2):



[Видеофрагмент](#)



- Окислительные св-ва:
$$\text{PbS}_{(\text{T})} + 4\text{H}_2\text{O}_2 =$$
$$= \text{PbSO}_{4(\text{T})} + 4\text{H}_2\text{O}$$

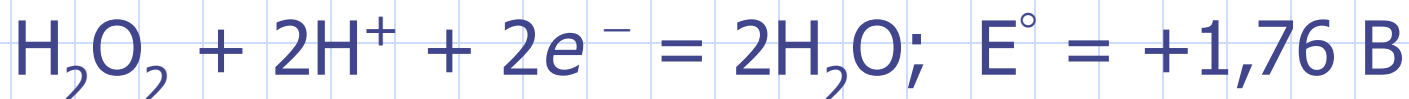
Протолиз в водном растворе

- Пероксид водорода – **очень слабая** двухосновная **кислота**:
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{к}} = 2,4 \cdot 10^{-12}$
(при $\text{pH} < 7$ в растворе существуют молекулы H_2O_2 , а при $\text{pH} > 7$ – гидропероксид-ионы HO_2^-)
- **Гидролиз** Na_2O_2 (суммарное ур-ние)
 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$

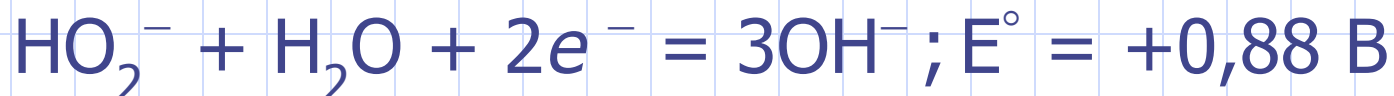
Окислительно-восстановительные св-ва

Окислительные свойства

- В кислотной среде:



- В щелочной среде:



Восстановительные свойства

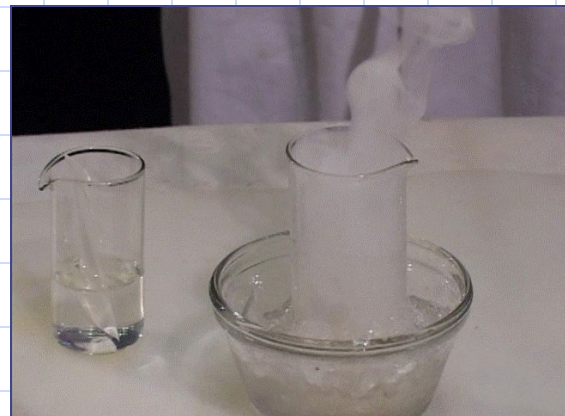
- В кислотной среде:



- В щелочной среде:



Получение H_2O_2



В лаборатории:

- $2\text{BaO} + \text{O}_2 = 2\text{BaO}_2$
- $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц., хол.}) = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$

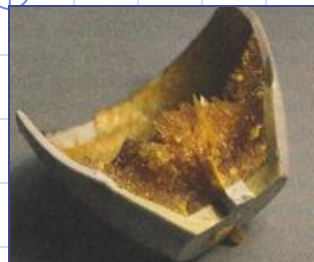
В промышленности: анодное окисление гидросульфатов и разложение пероксодисерной кислоты

- Анод: $2\text{HSO}_4^- - 2e^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$



α -S (ромбическая)

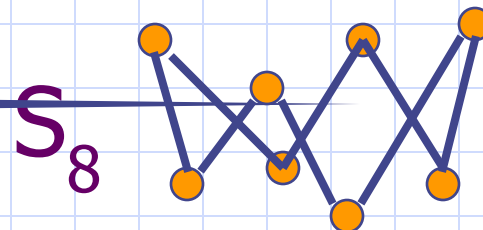
□ 95 °C



β -S (моноклинная)

□ 119 °C

Сера



$t > 300$ °C:
 S_6, S_4

S (ж)

200 °C, -t

S_∞ (аморфная)
«пластическая»



□ 445 °C
(кипение)

S (г)

S_8 – 54%

S_6 – 37%

S_4 – 5%

S_2 – 4%

Цел

1500 °C

S_1



Шкала степеней окисления серы

+VI	$\text{SO}_3, \text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{SF}_6, \text{SCl}_2\text{O}_2$
+IV	$\text{SO}_2, \text{SO}_3^{2-}, \text{HSO}_3^-, \text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{SF}_4, \text{SCl}_4, \text{SCl}_2\text{O}$
0	$\text{S} (\text{S}_8, \text{S}_x, \text{S}_6, \text{S}_4, \text{S}_2, \text{S}^0)$
-I	$\text{Na}_2\text{S}_2, \text{FeS}_2$
-II	$\text{S}^{2-}, \text{HS}^-, \text{H}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{S}, \text{CS}_2$

Сера: химические свойства

