



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

\*Лантаноиды

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

\*\*Актиноиды

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

# 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.

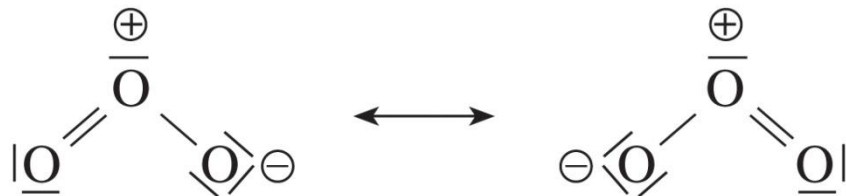
# Кислород

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<sub>2</sub>

В природе: воздух, вода, оксидные минералы.

## ПОЛУЧЕНИЕ:

- В промышленности:

- 1) фракционная перегонка жидкого воздуха

- 2) электролиз воды

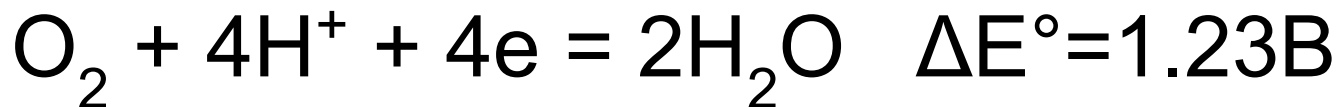
- В лаборатории:



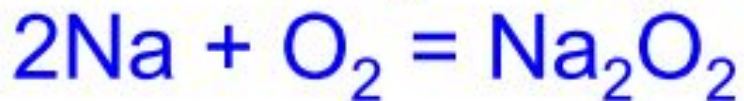
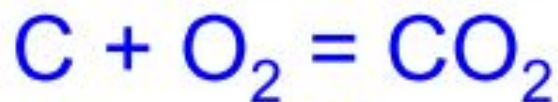
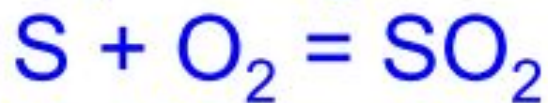
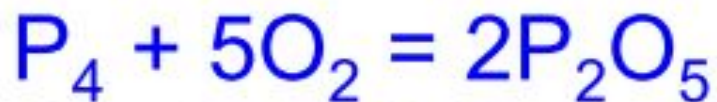


# Свойства кислорода

- Кислород окислитель. Сильный!



Окисляет металлы и неметаллы

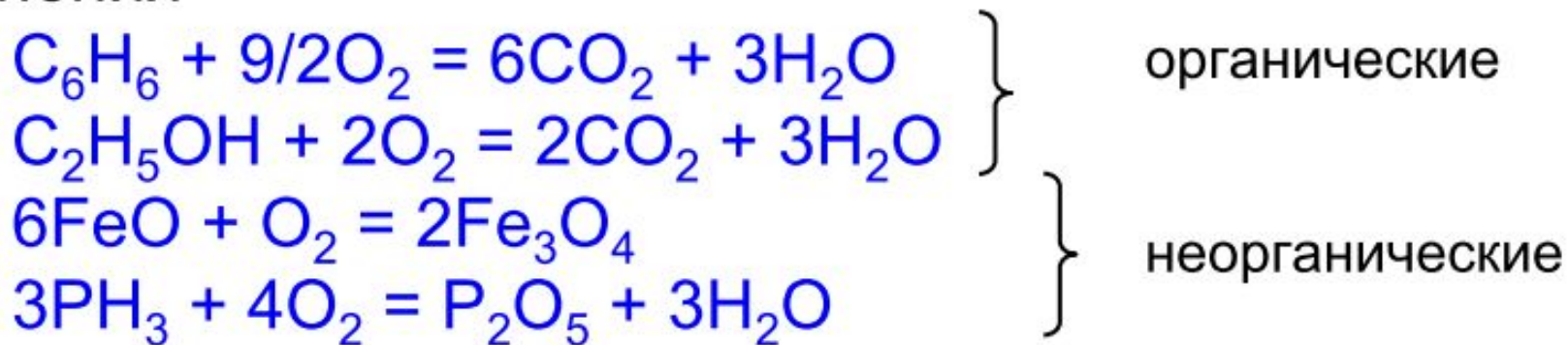


} неметаллы

} металлы

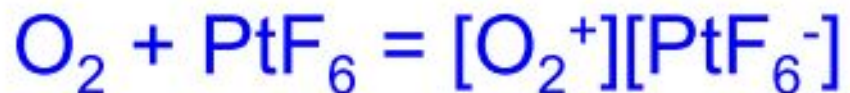
# Свойства кислорода

Окисляет органические и неорганические соединения

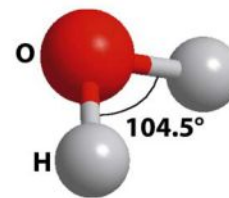


- Восстановительные свойства (см. получение или химию фтора):

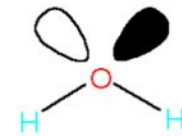
Окисляется сильными окислителями



# Вода и ее свойства

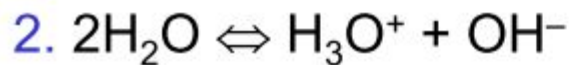


$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$



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

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



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

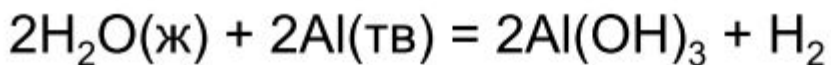
основание



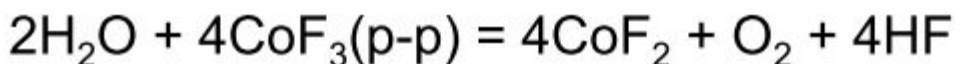
кислота



## 3. Окислитель

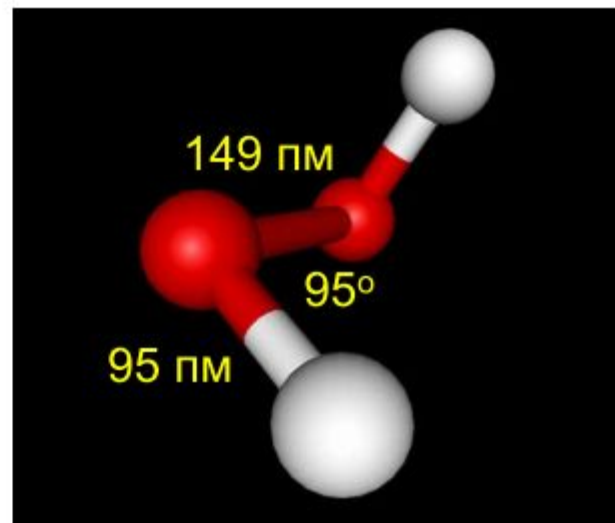


## 4. Восстановитель

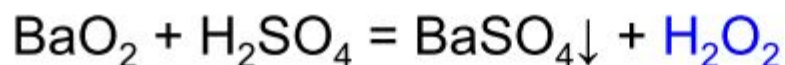


# Пероксид водорода

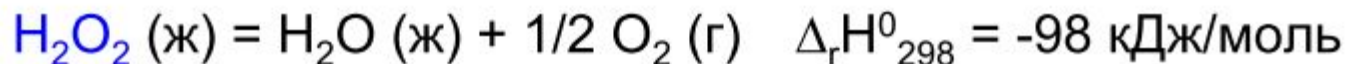
$\text{H}_2\text{O}_2$  бледно-голубая жидкость  
 $T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$  (с разложением)  
 $\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$   
 $\mu = 1.57 \text{ D}$



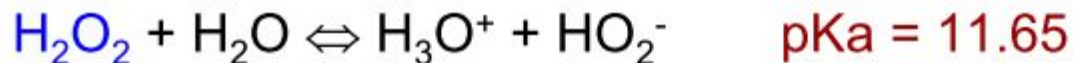
Получение:



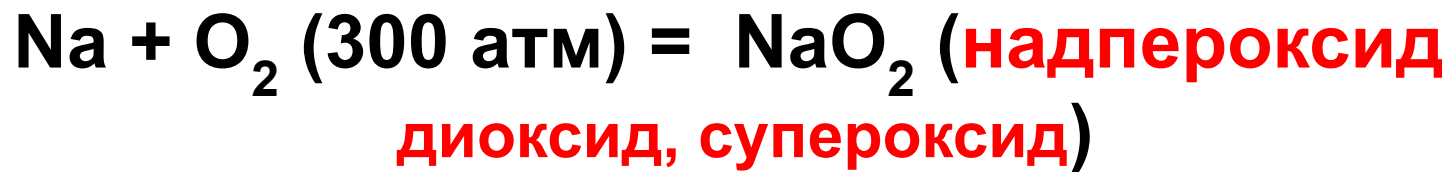
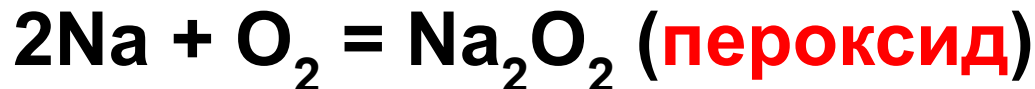
Разложение:



Кислота:



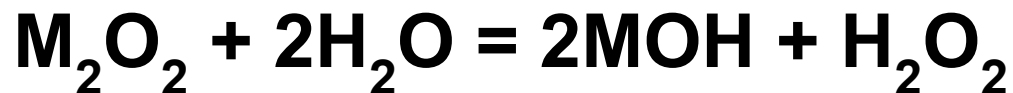
# Пероксиды, надпероксиды, озониды



Регенерация «воздуха» («проветривание» подлодок)

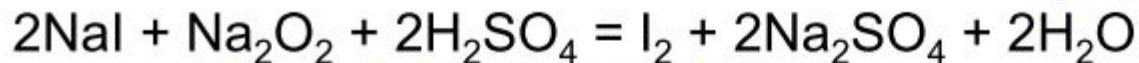


Взаимодействие с водой:



## 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



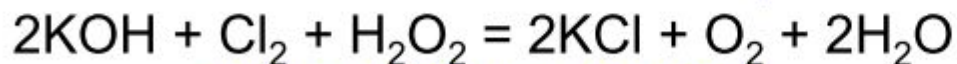
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

### 3. Окислитель в щелочной среде



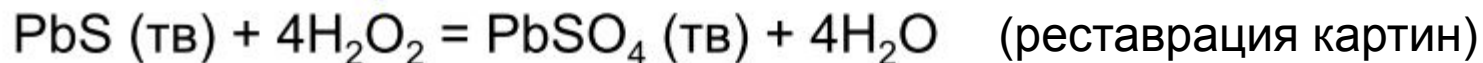
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

### 4. Восстановитель в щелочной среде



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

### 5. Гетерогенный окислитель

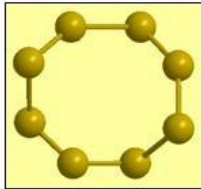
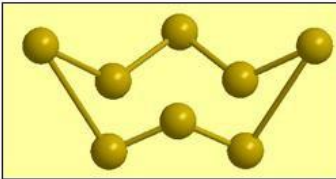
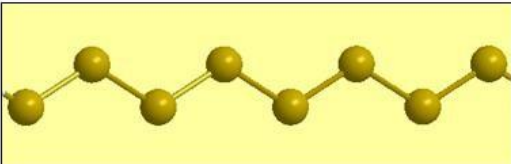


# ПОДГРУППА СЕРЫ

# 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 –  $Te_x$



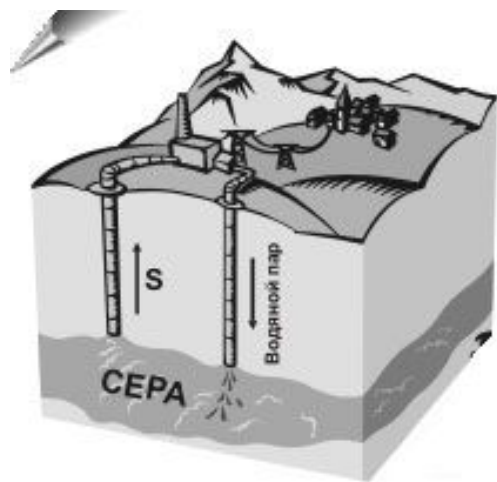


# Сера

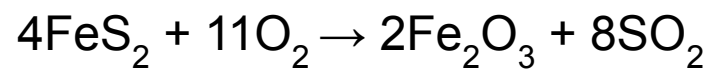
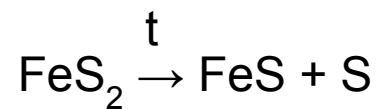
## ДОБЫЧА



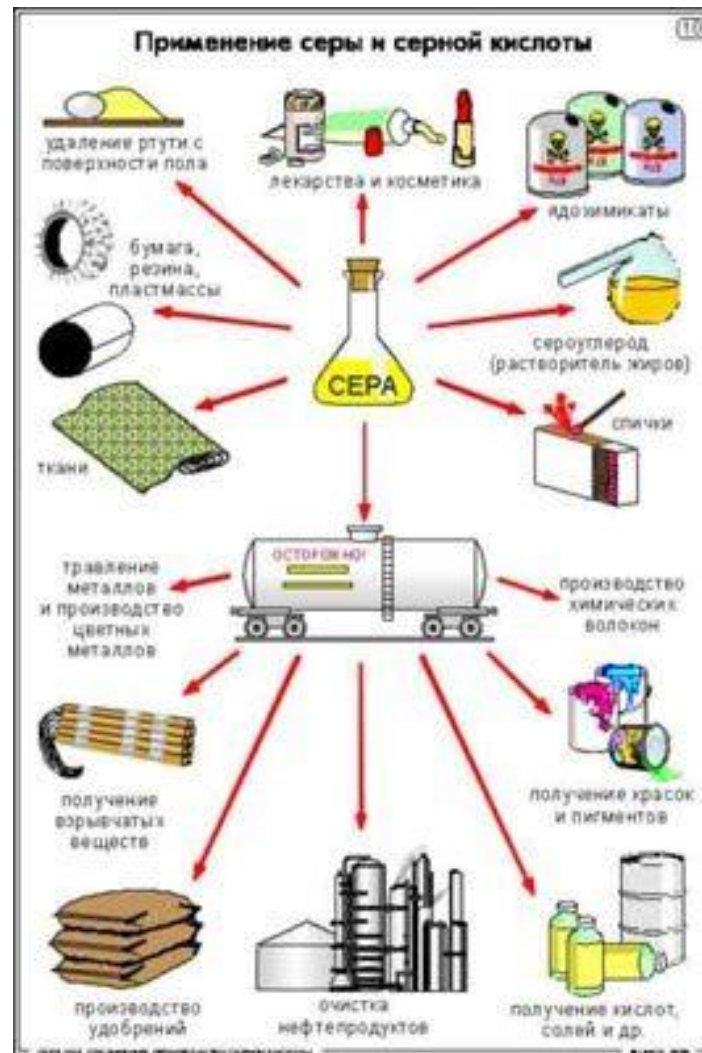
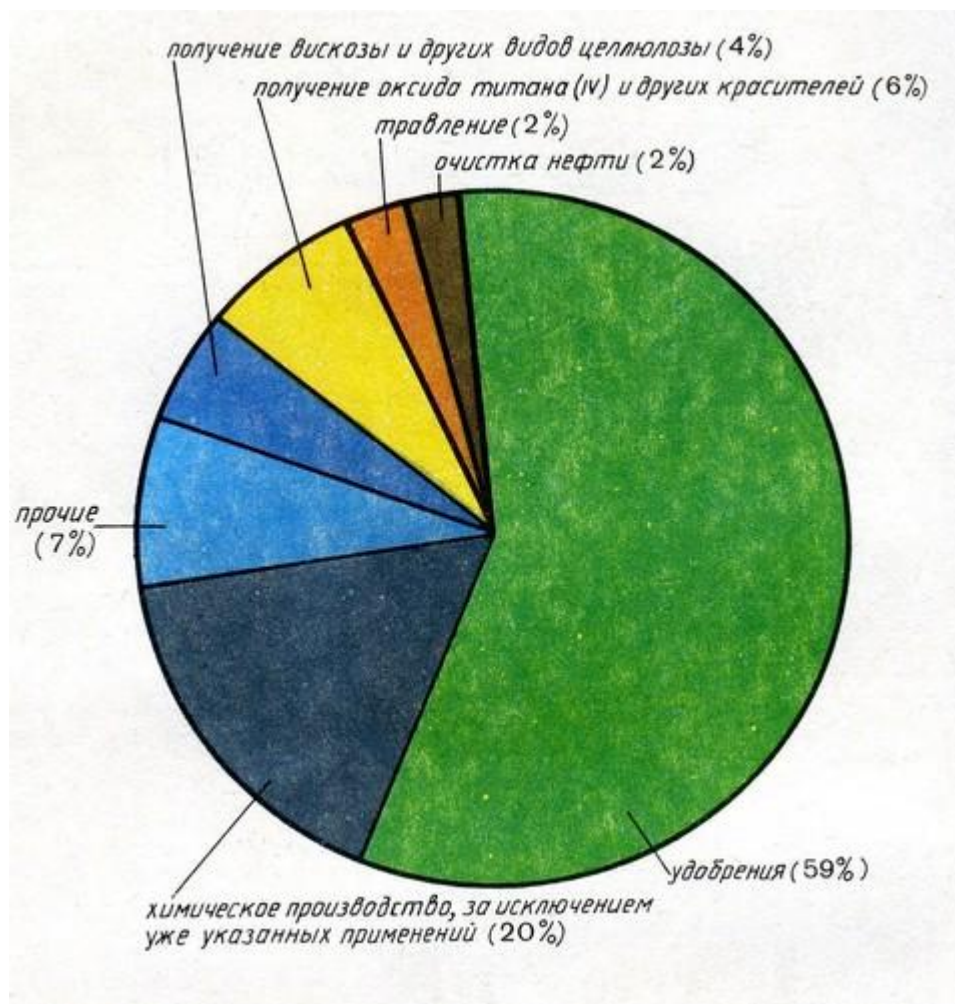
Вручную



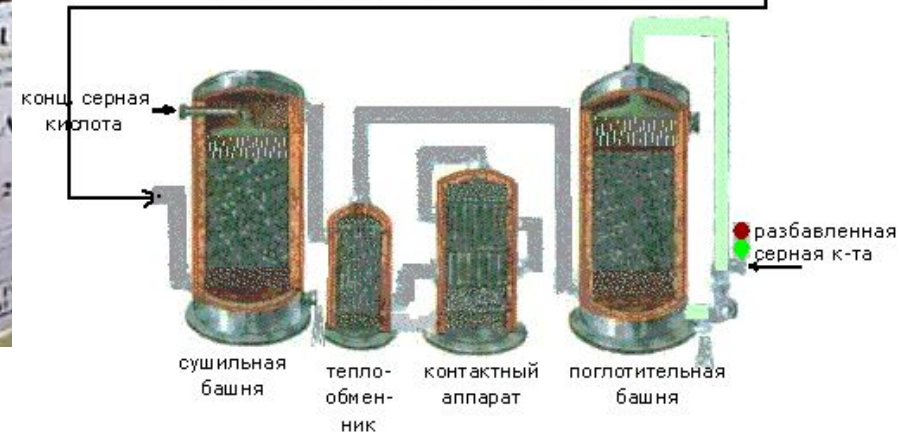
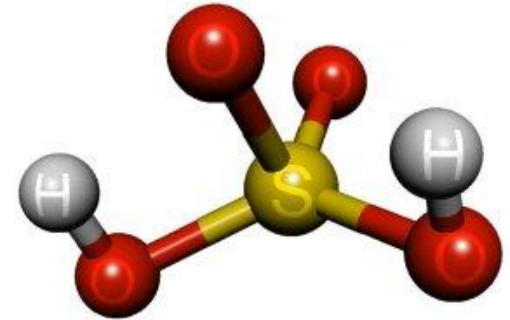
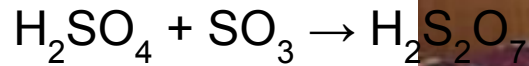
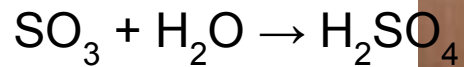
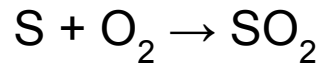
Из по земли



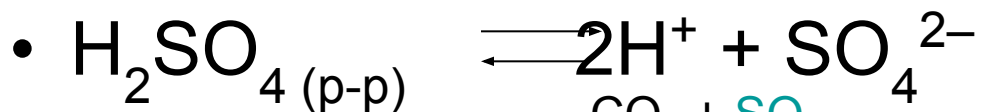
# Серная кислота – кровь химической промышленности



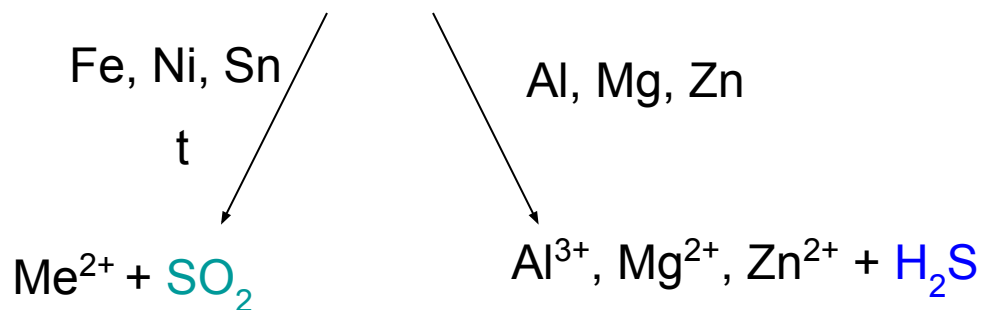
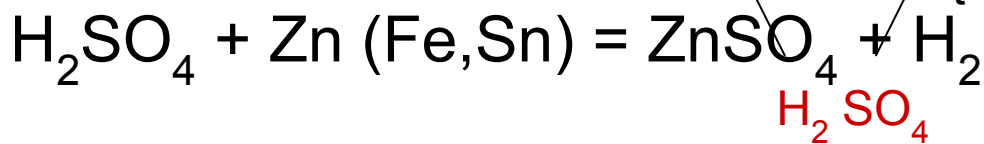
# Синтез серной кислоты (олеума)



# Еще о серной кислоте



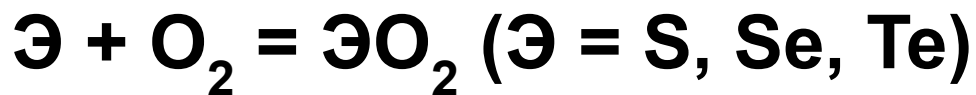
Не реагирует с **неметаллами** и **металлами** стоящими правее водорода в ряду напряжений (Cu, Ag, Au и др.), но с активными металлами:



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

# Свойства S, Se, Te

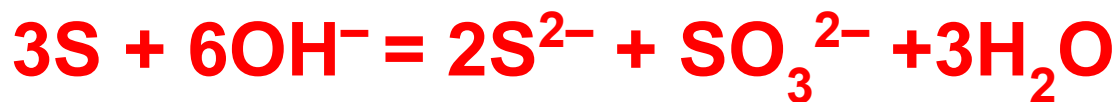
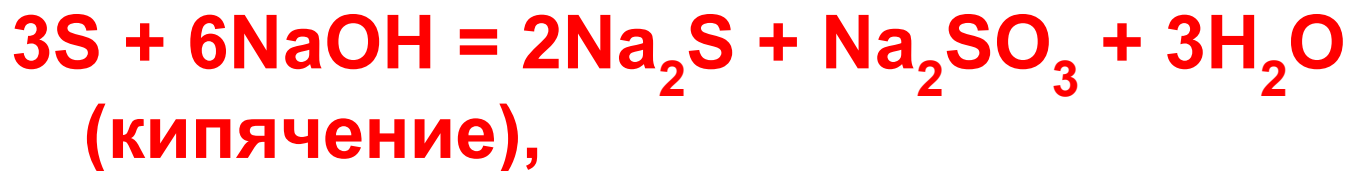
- Восстановительные:



- Окислительные:



- Диспропорционирование:



$$\Delta E^0 = +0.13 \text{ В}$$

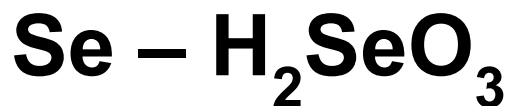
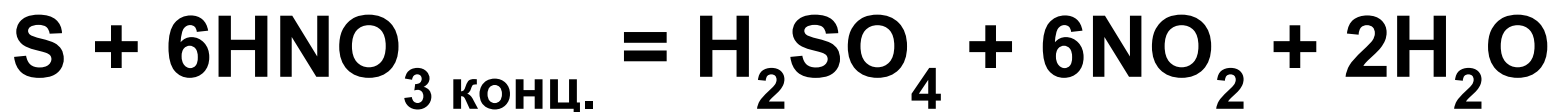
Se и Te не реагируют со щелочами ( $\Delta E^0 < 0$ )

# 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

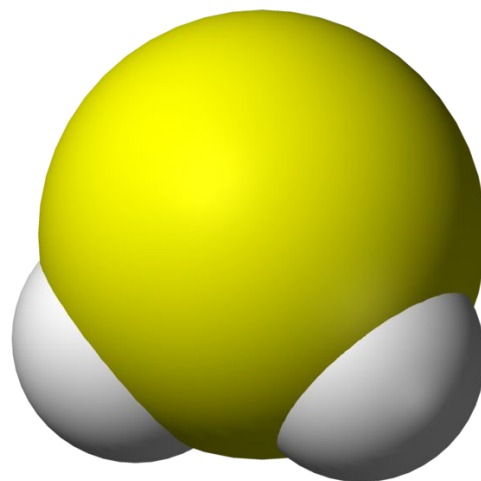




Сероводород представляет собой бесцветный и весьма ядовитый газ, уже 1 часть которого на 100 000 частей воздуха обнаруживается по его характерному запаху (тухлых яиц).

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

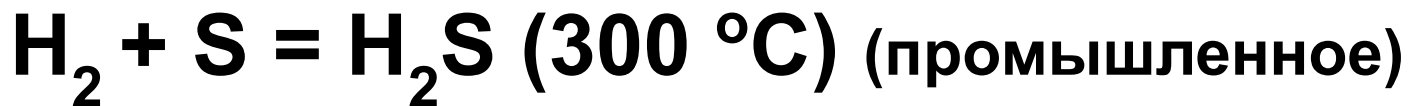
Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре [угол  $\text{HSH} = 92^\circ$ ].





# 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

