

# Общая и неорганическая ХИМИЯ

Общая характеристика элементов  
VIA-группы (халькогены). Кислород

## 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



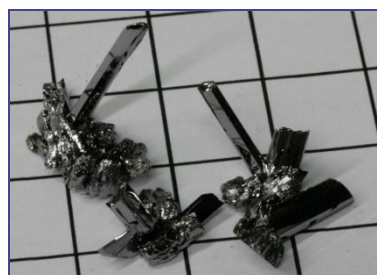
Теллур



- Аллотропия:  $O_2$ ,  $O_3$  (озон)



Селен



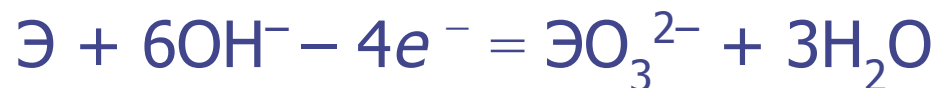
Сера



# Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами

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

(Se,Te) (дисмутация)



# Соединения Э<sup>-II</sup>

O S Se Te (Po)

восстановит. св-ва растут  
термич. устойчивость падает

|  |                  |                    |                    |                    |
|--|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| •  | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> S   | H <sub>2</sub> Se  | H <sub>2</sub> Te  |
| $\Delta G^\circ$ , кДж/моль                          | -229             | -34                | +16                | +85                |
| $K_k$ (H <sub>2</sub> Э/НЭ <sup>-</sup> , водн. р-р) | -                | $\approx 10^{-7}$  | $\approx 10^{-4}$  | $\approx 10^{-3}$  |
| $K_k$ (НЭ <sup>-</sup> /Э <sup>2-</sup> , водн. р-р) | -                | $\approx 10^{-13}$ | $\approx 10^{-11}$ | $\approx 10^{-12}$ |

кислотные св-ва растут

склонность M<sub>2</sub>Э к гидролизу растет

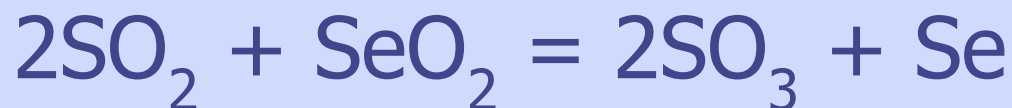
# Кислородные кислоты

|     | S  | Se                       | Te                       |
|-----|--|--------------------------|--------------------------|
| IV  | $\text{SO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{SeO}_3$ | $\text{H}_2\text{TeO}_3$ |
|     | слабые кислоты                           |                          |                          |
| +VI | $\text{H}_2\text{SO}_4$                  | $\text{H}_2\text{SeO}_4$ | $\text{H}_2\text{TeO}_4$ |
|     | сильные кислоты                          |                          |                          |
|     |  |                          | $\text{H}_6\text{TeO}_6$ |
|     |  |                          | слабая кислота           |

## Соединения Э<sup>+IV</sup>



восст. св-ва падают



## Соединения Э<sup>+VI</sup>

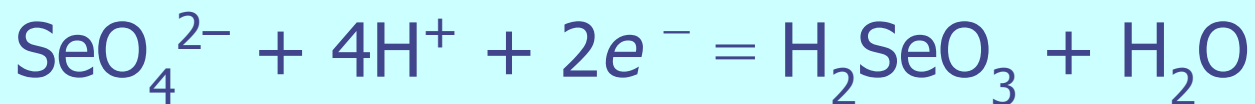


окисл. св-ва растут

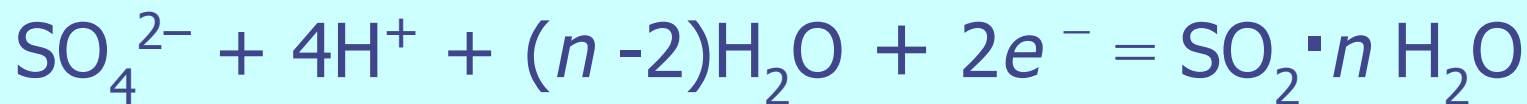




# Соединения Э<sup>+VI</sup>



$$\phi^\circ = +1,15 \text{ В}$$



$$\phi^\circ = +0,18 \text{ В}$$

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  $\text{FeS}_2$
- Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$
- Сфалерит (цинковая обманка)  $\text{ZnS}$
- Галенит (свинцовый блеск)  $\text{PbS}$  ...

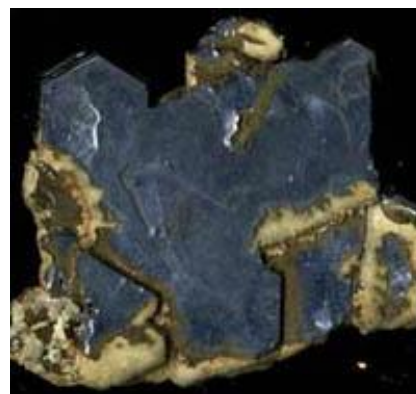
Минералы – сульфаты:

- 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

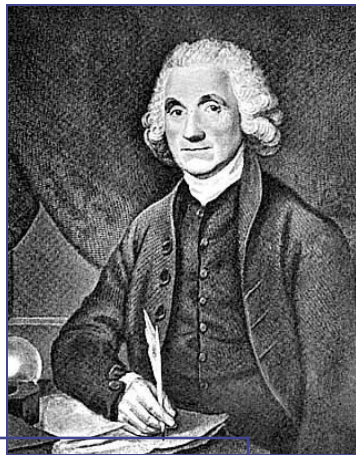
# История открытия кислорода

Кислород: 1772-1774 гг., Дж. Пристли, К. Шееле, А.Л. Лавуазье (название элемента)



К. Шееле

Термическое разложение  $\text{HgO}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  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)

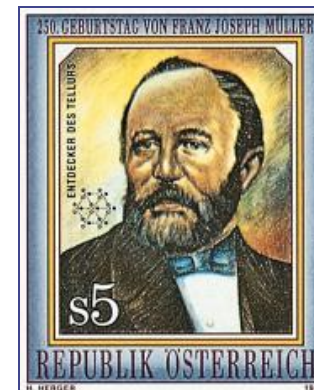


Селен открыли в 1817 г. Й.Я. Берцелиус и Ю. Ган



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

|     |   |
|-----|---|
| +II | OF <sub>2</sub>   |
| +I  | O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>   |
| 0   | O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , O <sup>0</sup>  |
| -I  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , BaO <sub>2</sub>   |
| -II | OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ... |

## Атомарный кислород





# Физические и химические свойства $O_2$

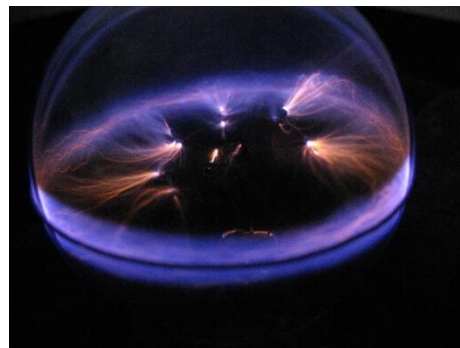
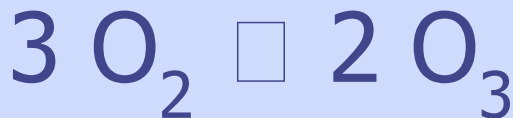


- $O_2$  – газ без цвета, запаха и вкуса, т.пл.  $-218,7\text{ }^\circ\text{C}$ , т.кип.  $-182,96\text{ }^\circ\text{C}$ , парамагнитен
- Жидкий  $O_2$  голубого, твердый – синего цвета.
- $O_2$  растворим в воде (лучше, чем азот и водород).
- $O_2$  растворим в металлах, с которыми непосредственно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

# Озон O<sub>3</sub>

- O<sub>3</sub> – 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:

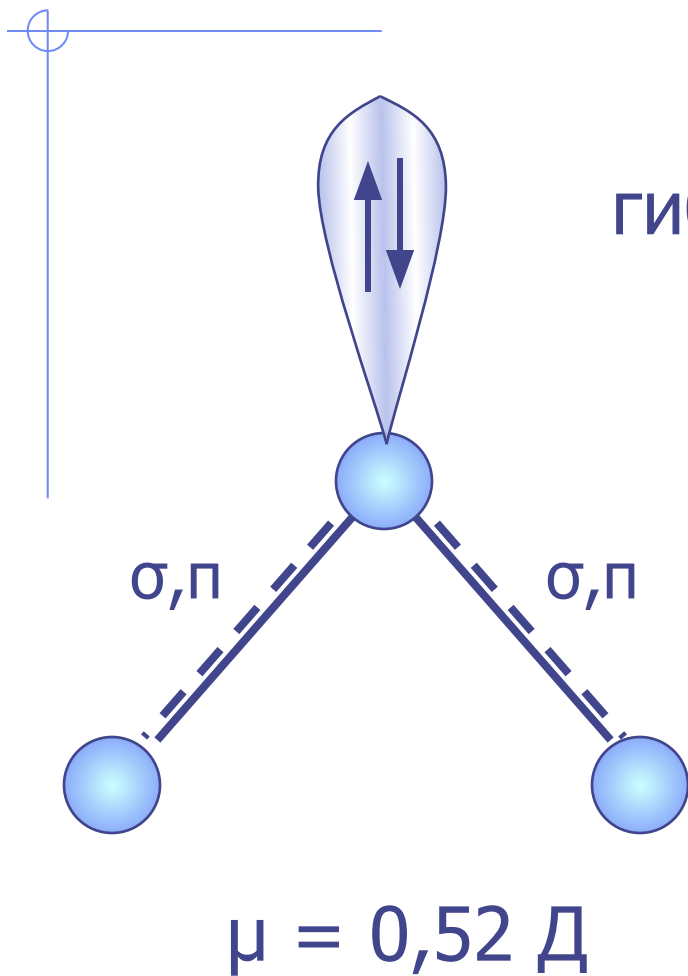
электр. разряд



Озонаторы



# Молекула $O_3$ полярна и диамагнитна

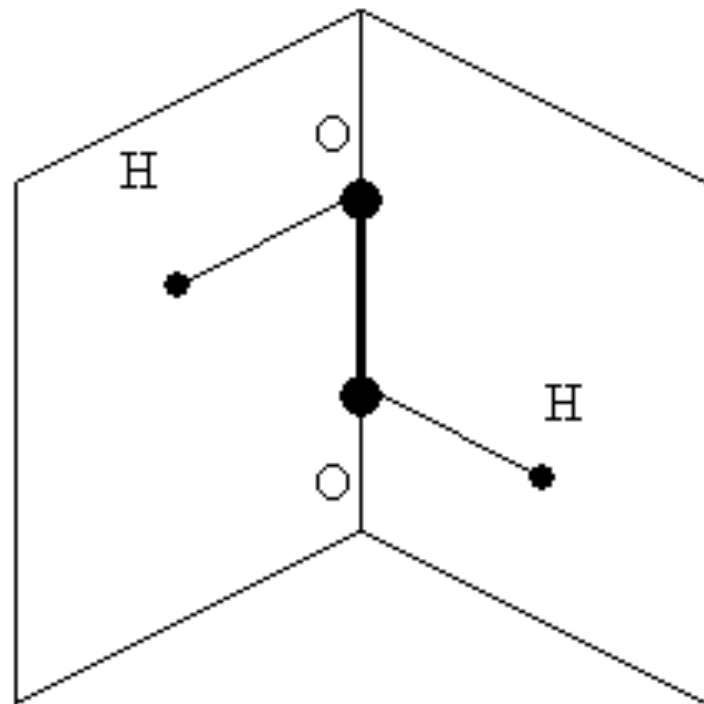
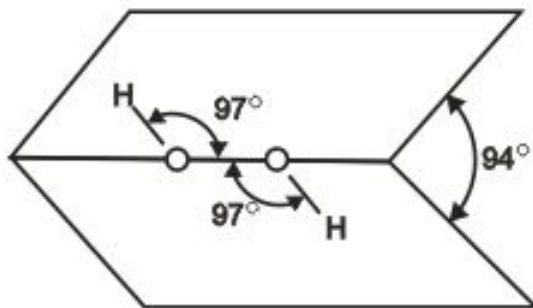


$sp^2$  –  
гибридизация

- **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 $\text{H}_2\text{O}_2$

- Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  **полярна** и **диамагнитна**
- $\text{H}_2\text{O}_2$  – бесцветная вязкая жидкость (в толстом слое – светло-голубая).



$$\mu = 2,26 \text{ Д}$$

# Физические свойства $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}_2$

|                              | Вода         | Пероксид водорода |
|------------------------------|--------------|-------------------|
| плотность, г/см <sup>3</sup> | 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 $\text{H}_2\text{O}_2$

- **Дисмутация** в присутствии катализаторов (например  $\text{MnO}_2$ ):



[Видеофрагмент](#)



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

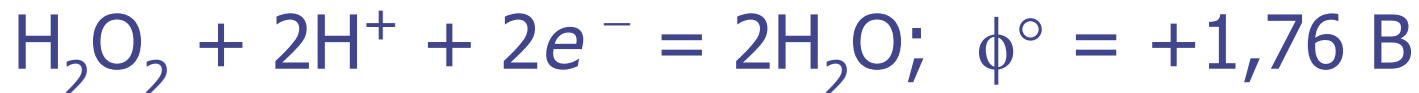
# Протолиз в водном растворе

- 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а при  $\text{pH} > 7$  – гидропероксид-ионы  $\text{HO}_2^-$ )
- **Гидролиз**  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (*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*

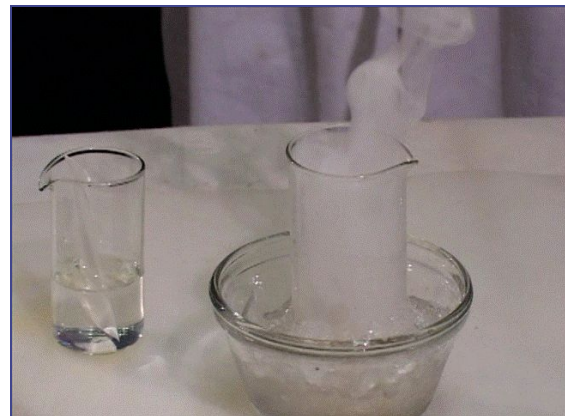
- В кислотной среде:



- В щелочной среде:



# Получение $\text{H}_2\text{O}_2$



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



$t > 300\text{ }^\circ\text{C}$ :  
 $S_6, S_4$



$1500\text{ }^\circ\text{C}$

$\alpha$ -S (ромбическая)

$\square$   $95\text{ }^\circ\text{C}$

$\beta$ -S (моноклинная)

$\square$   $119\text{ }^\circ\text{C}$

S (ж)

$200\text{ }^\circ\text{C}, -t$

$S_\infty$  (аморфная)  
«пластическая»

$\square$   $445\text{ }^\circ\text{C}$   
(кипение)

S (г)

$S_1$

$S_8 - 54\%$

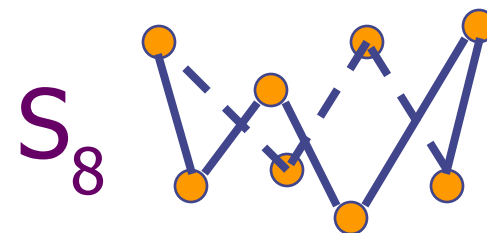
$S_6 - 37\%$

$S_4 - 5\%$

$S_2 - 4\%$

Цел

# Сера





# 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

