

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



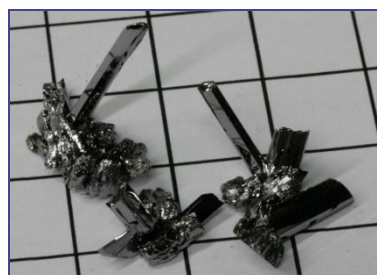
Теллур



- Аллотропия: O_2 , O_3 (озон)



Селен



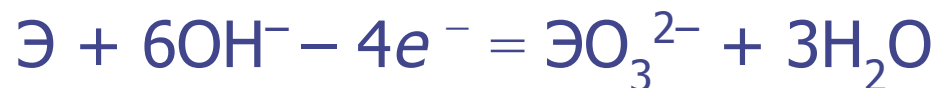
Сера



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^{-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/НЭ ⁻ , водн. р-р)	-	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{-4}$	$\approx 10^{-3}$
K_k (НЭ ⁻ /Э ²⁻ , водн. р-р)	-	$\approx 10^{-13}$	$\approx 10^{-11}$	$\approx 10^{-12}$

кислотные св-ва растут

склонность M₂Э к гидролизу растет

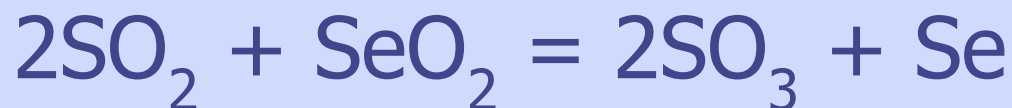
Кислородные кислоты

	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



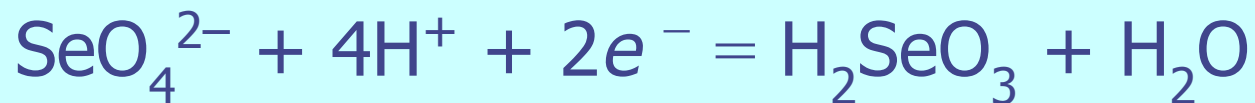
Соединения Э^{+VI}



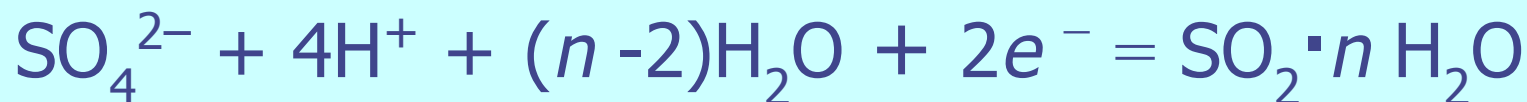
окисл. св-ва растут



Соединения Э^{+VI}



$$\phi^\circ = +1,15 \text{ В}$$



$$\phi^\circ = +0,18 \text{ В}$$

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

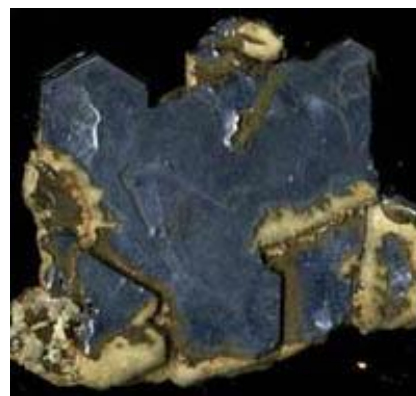
Минералы – сульфаты:

- 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

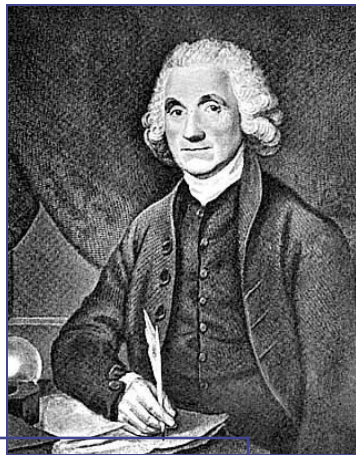
История открытия кислорода

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



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)

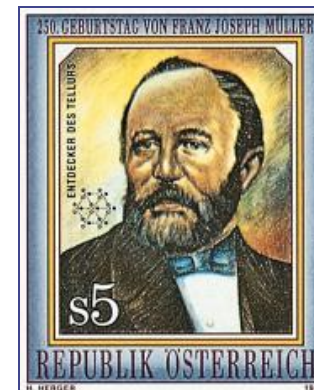


Селен открыли в 1817 г. Й.Я.
Берцелиус и Ю. Ган



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

+II	OF ₂
+I	O ₂ F ₂
0	O ₂ , O ₃ , O ⁰
-I	H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂ , BaO ₂
-II	OH ⁻ , H ₂ O, Na ₂ O, SO ₃ , H ₂ SO ₄ , NaOH, K ₃ PO ₄ , KAl(SO ₄) ₂ ...

Атомарный кислород



Физические и химические свойства O_2

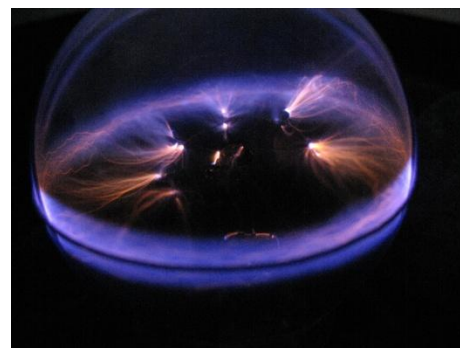
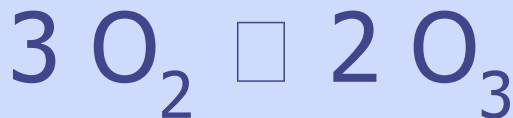


- O_2 – газ без цвета, запаха и вкуса, т.пл. $-218,7\text{ }^\circ\text{C}$, т.кип. $-182,96\text{ }^\circ\text{C}$, парамагнитен
- Жидкий O_2 голубого, твердый – синего цвета.
- O_2 растворим в воде (лучше, чем азот и водород).
- O_2 растворим в металлах, с которыми непосредственно не реагирует (при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

Озон O₃

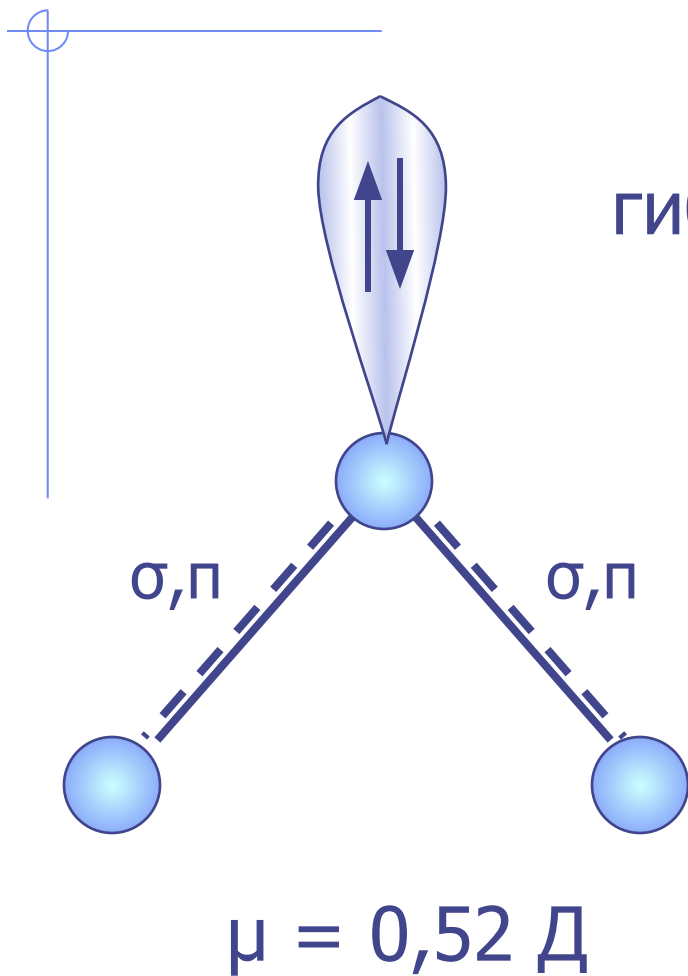
- O₃ – светло-синий газ, т.пл. –192,7 °С, т.кип. –111,9 °С, взрывоопасен и ядовит.
- В жидком состоянии – темно-голубой, в твердом – темно-фиолетовый.
- Получение:

электр. разряд



Озонаторы

Молекула O_3 полярна и диамагнитна

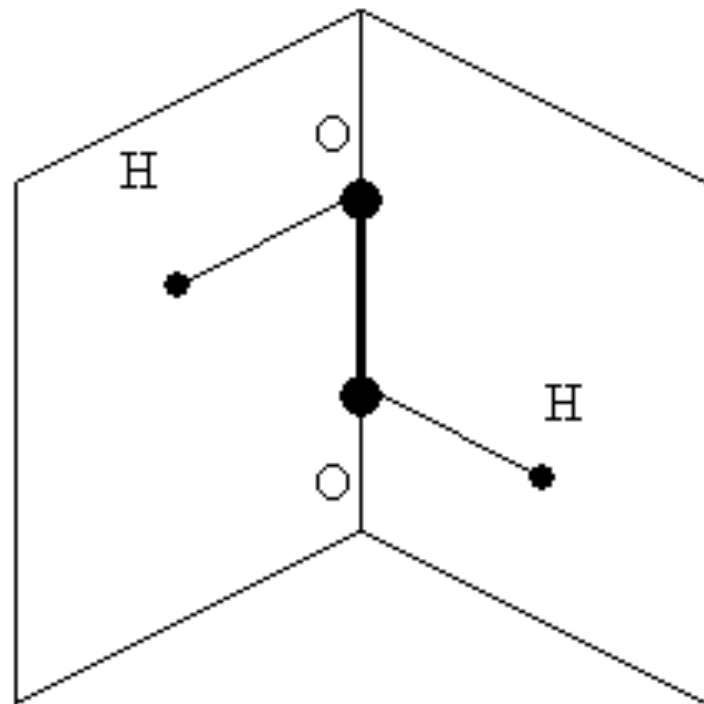
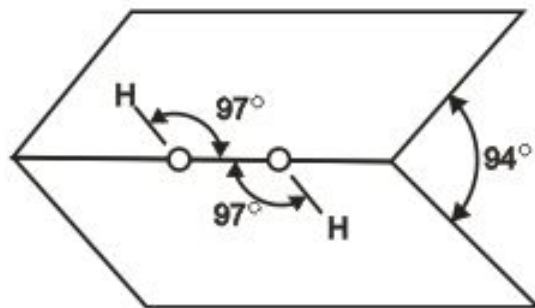


sp^2 –
гибридизация

- **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

- **Дисмутация** в присутствии катализаторов (например MnO_2):



[Видеофрагмент](#)



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

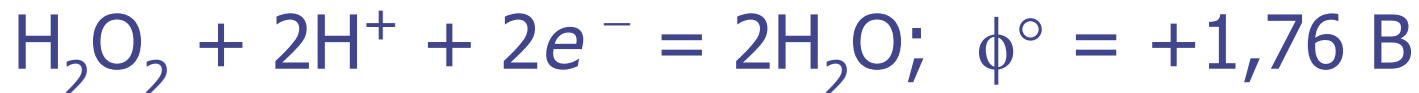
Протолиз в водном растворе

- 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

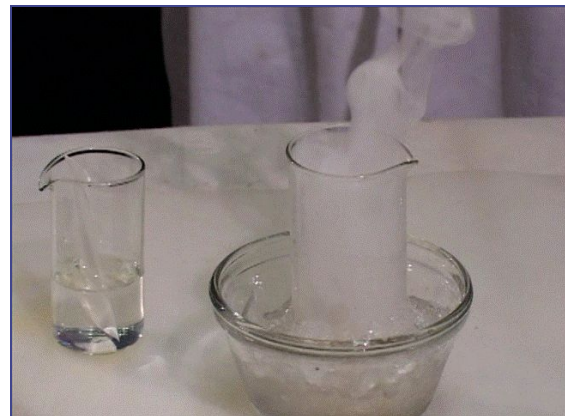
- В кислотной среде:



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



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



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

α -S (ромбическая)

□ $95\text{ }^{\circ}\text{C}$

β -S (моноклинная)

□ $119\text{ }^{\circ}\text{C}$

S (ж)

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

S_{∞} (аморфная)
«пластическая»

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

S (г)

S_1

$S_8 - 54\%$

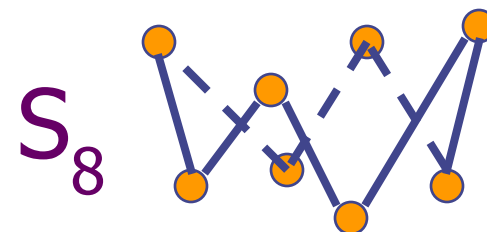
$S_6 - 37\%$

$S_4 - 5\%$

$S_2 - 4\%$

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

