



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

*Лантаноиды

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

**Актиноиды

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

O, S, Se, Te, Po

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

Содержание в земной коре и минералы

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

S – 14 место (0,1 масс.%); самородная сера,
 FeS_2 – пирит (см. рисунок), ZnS – вюрцит,
 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}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.

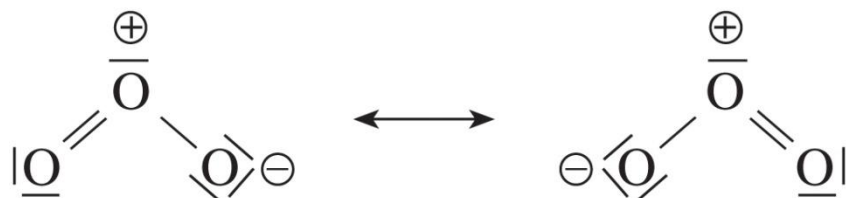
Кислород

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 O₂

В природе: воздух, вода, оксидные минералы.

ПОЛУЧЕНИЕ:

- В промышленности:

1) фракционная перегонка жидкого воздуха

2) электролиз воды

- В лаборатории:

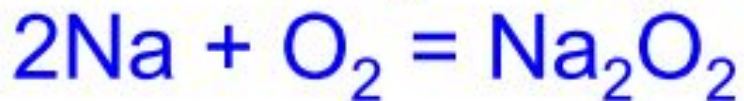
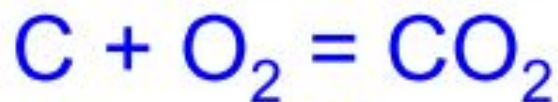
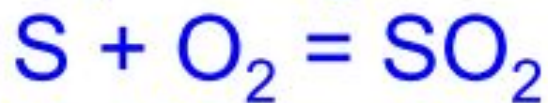
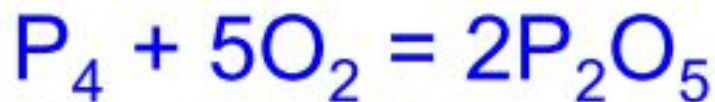


Свойства кислорода

- Кислород окислитель. Сильный!



Окисляет металлы и неметаллы

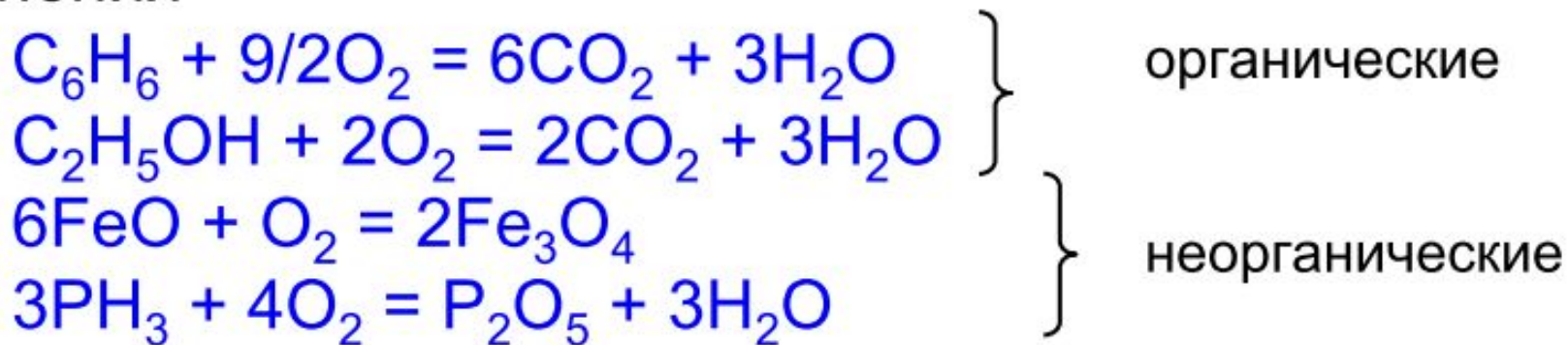


неметаллы

металлы

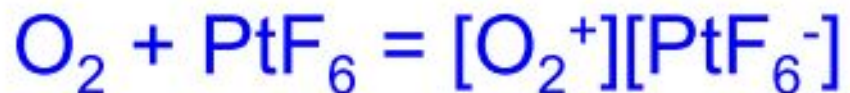
Свойства кислорода

Окисляет органические и неорганические соединения

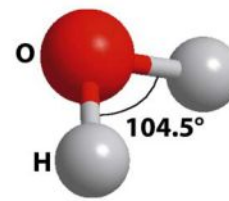


- Восстановительные свойства (см. получение или химию фтора):

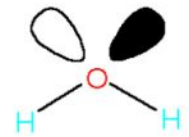
Окисляется сильными окислителями



Вода и ее свойства

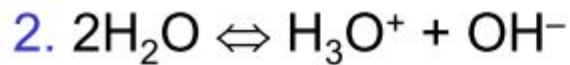


$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$

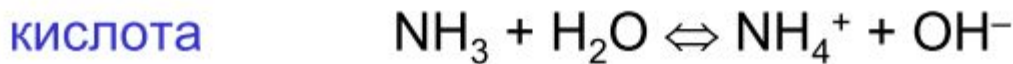
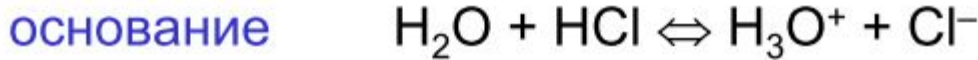


sp^3 – гибридизация
 AB_2E_2 по Гиллеспи

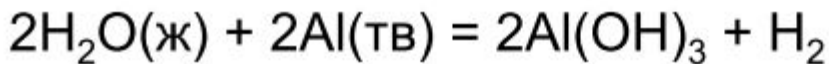
$$1. \Delta_f G_{298}^0 = -237.1 \text{ кДж/моль} \quad \varepsilon_{298} = 78.39 \quad \mu = 1.84 \text{ D}$$
$$d_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3 \quad d_{\text{ТВ}} = 0.92 \text{ г/см}^3$$



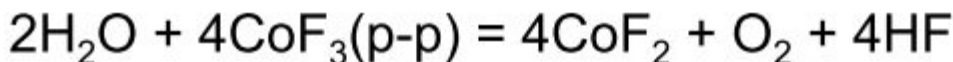
$$K_W = 1 \cdot 10^{-14}$$



3. Окислитель

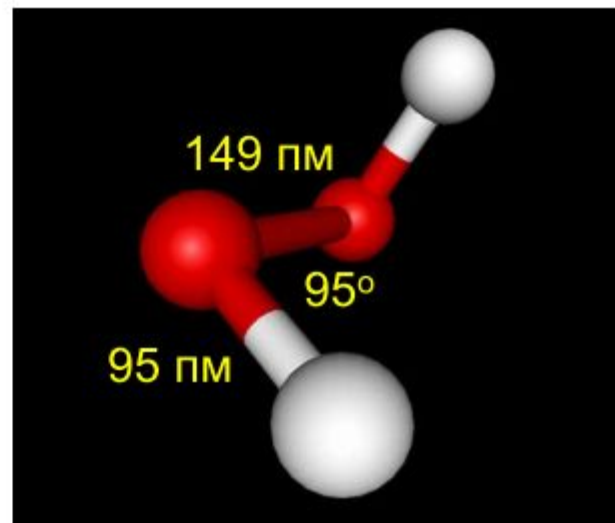


4. Восстановитель

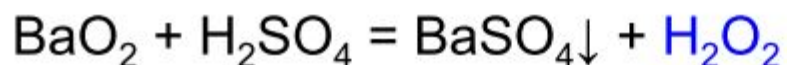


Пероксид водорода

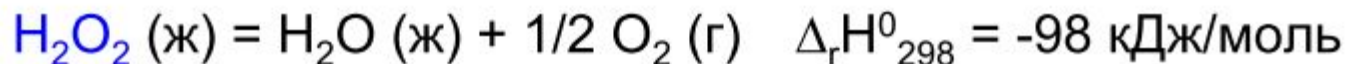
H_2O_2 бледно-голубая жидкость
 $T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением)
 $\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$
 $\mu = 1.57 \text{ D}$



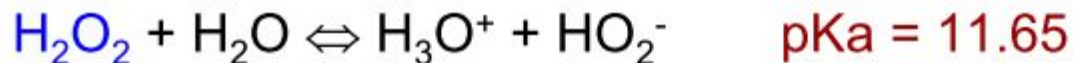
Получение:



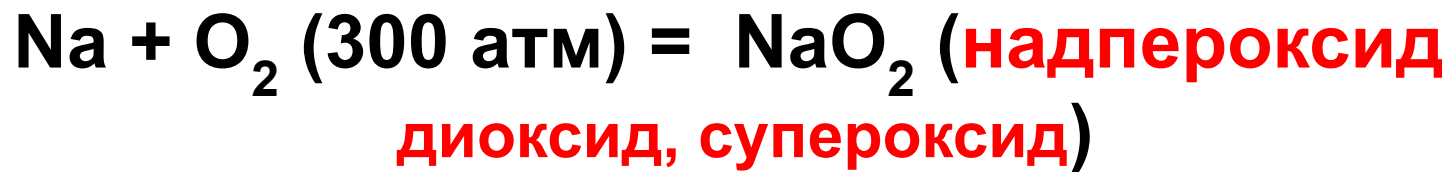
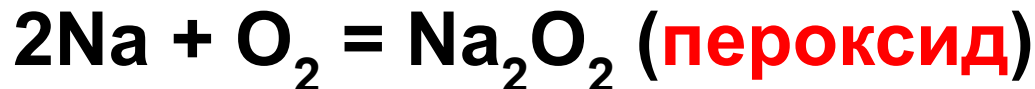
Разложение:



Кислота:



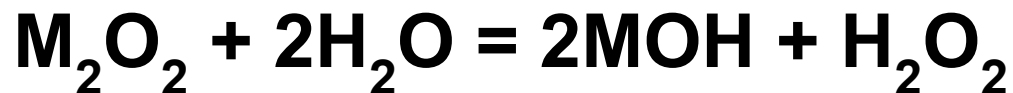
Пероксиды, надпероксиды, озониды



Регенерация «воздуха» («проветривание» подлодок)

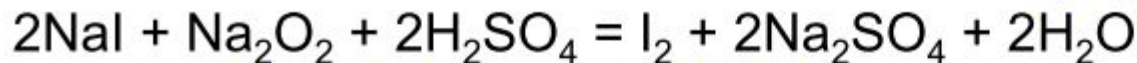


Взаимодействие с водой:



Red/OX свойства H_2O_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



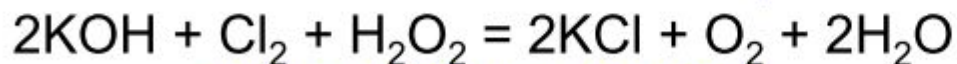
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

3. Окислитель в щелочной среде



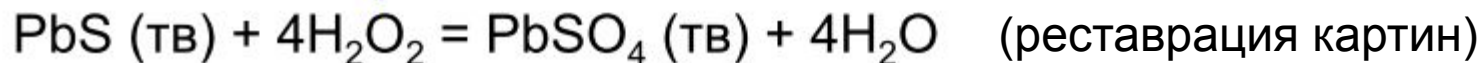
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

4. Восстановитель в щелочной среде



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

5. Гетерогенный окислитель

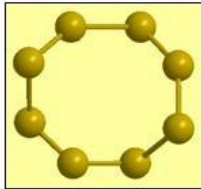
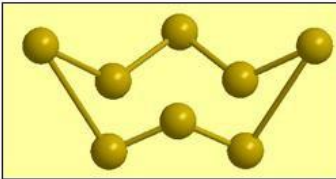
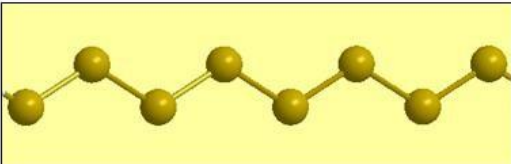


ПОДГРУППА СЕРЫ

Простые вещества S, Se, Te

S – ромбическая (S₈), моноклинная (S₈) при t > 95°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 _{плавлен.} = 112,8°C плотность = 2,06 г/см ³	t _{плавления} = 119,3°C плотность = 1,957 г/см ³	Образуется при резком охлаждении расплава плотность = 2,046 г/см ³



Se – Se₈
Te – Te_x

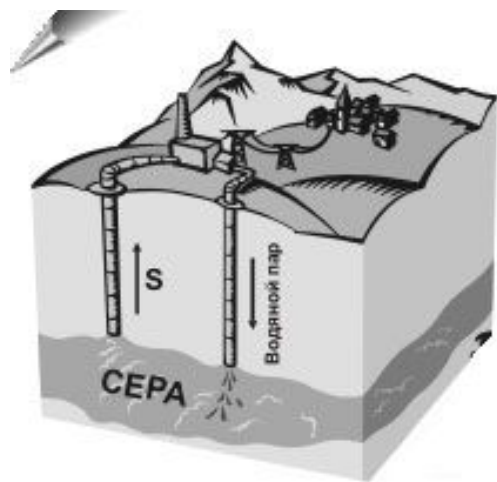


Сера

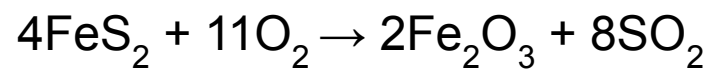
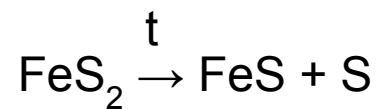
ДОБЫЧА



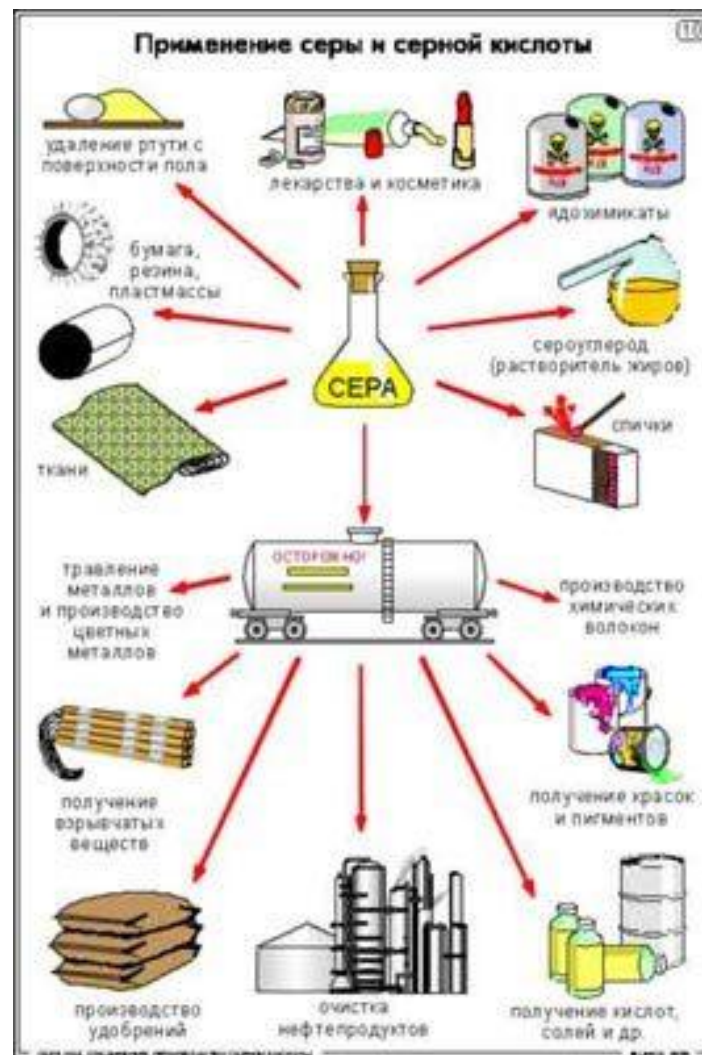
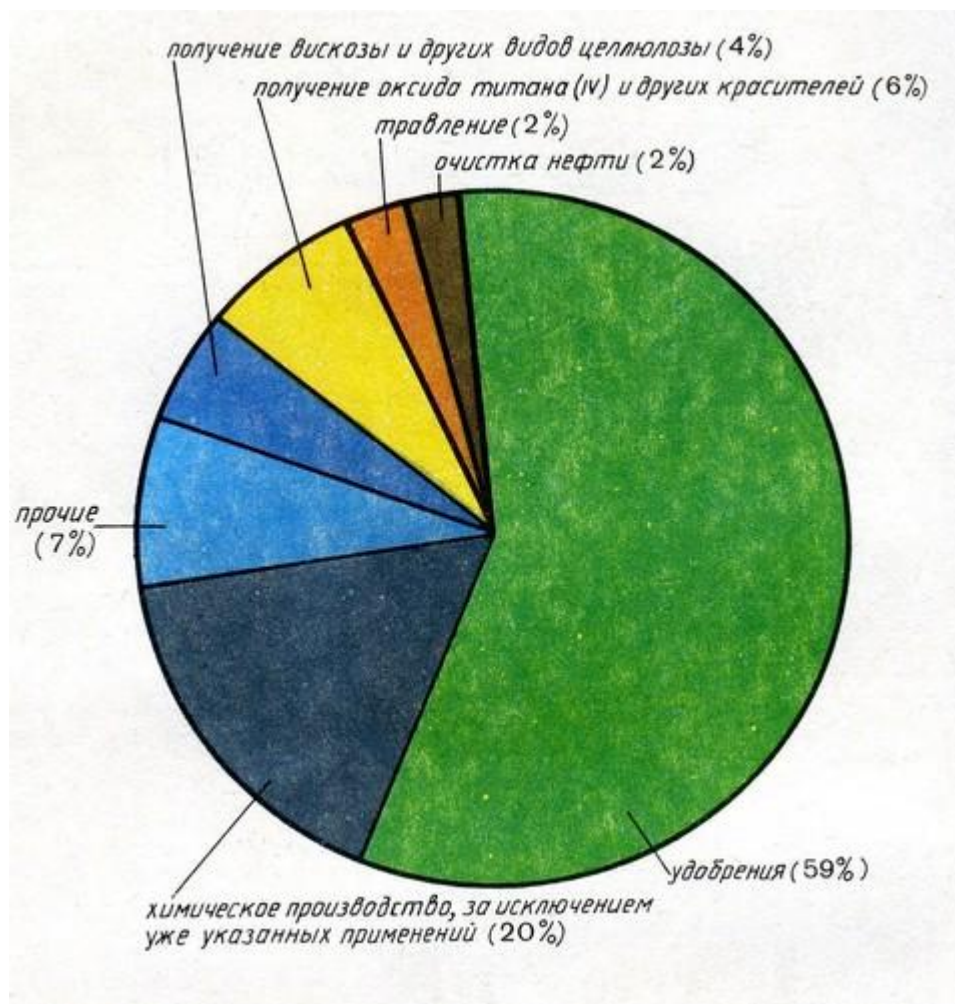
Вручную



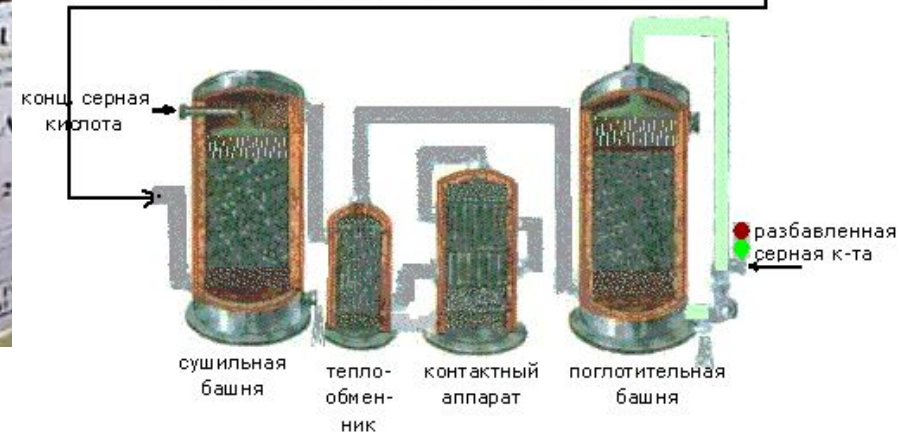
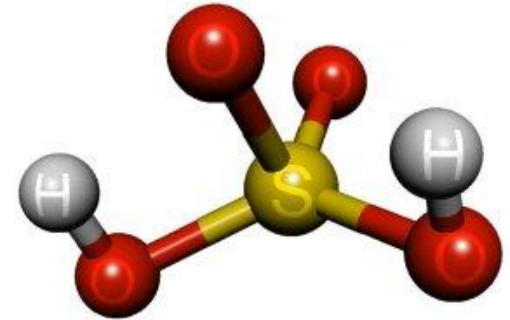
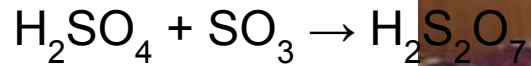
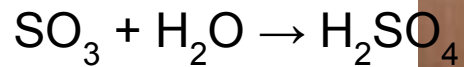
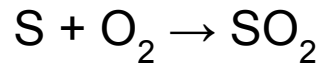
Из по земли



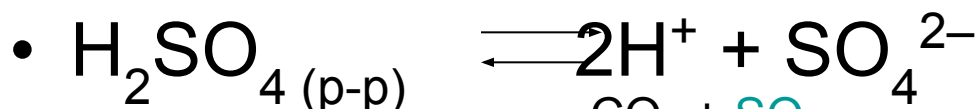
Серная кислота – кровь химической промышленности



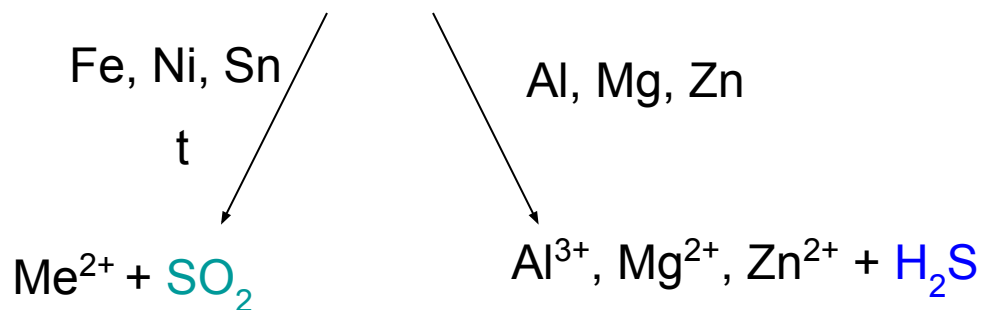
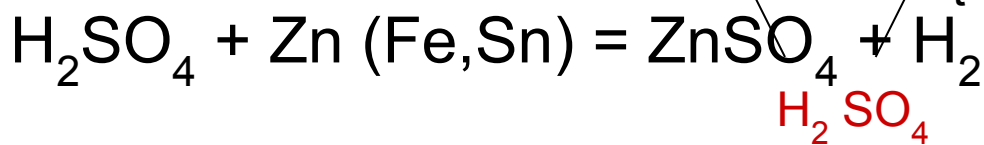
Синтез серной кислоты (олеума)



Еще о серной кислоте



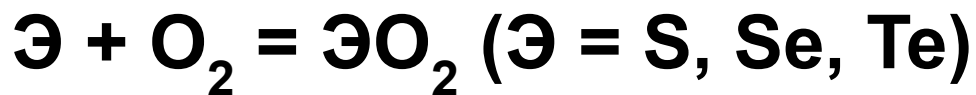
Не реагирует с **неметаллами** и **металлами** стоящими правее водорода в ряду напряжений (Cu, Ag, Au и др.), но с активными металлами:



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

Свойства S, Se, Te

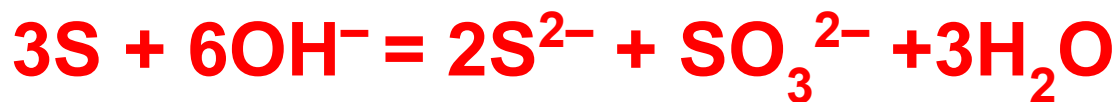
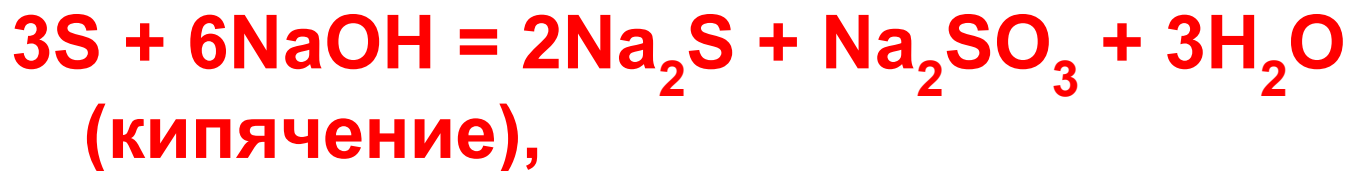
- Восстановительные:



- Окислительные:



- Диспропорционирование:



$$\Delta E^0 = +0.13 \text{ В}$$

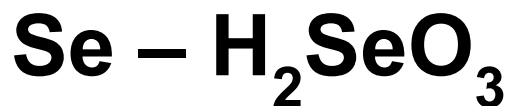
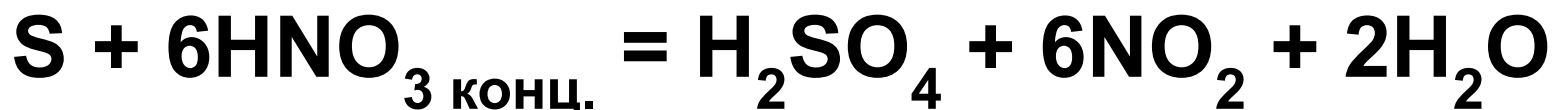
Se и Te не реагируют со щелочами ($\Delta E^0 < 0$)

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

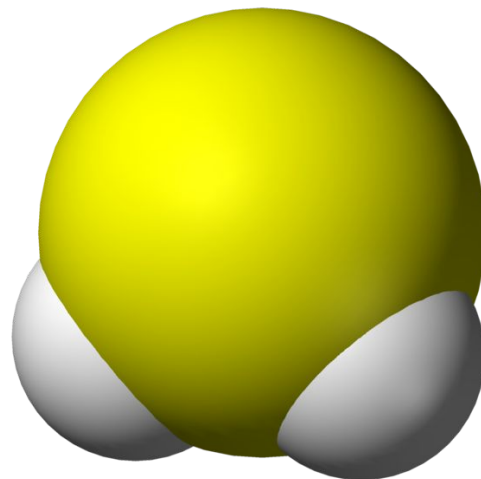




Сероводород представляет собой бесцветный и весьма ядовитый газ, уже 1 часть которого на 100 000 частей воздуха обнаруживается по его характерному запаху (тухлых яиц).

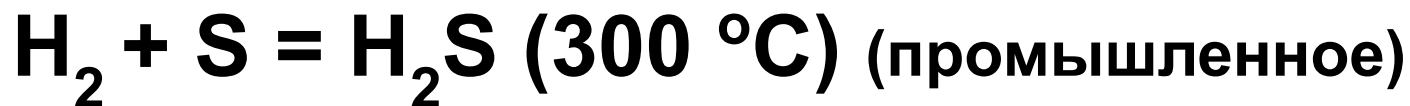
Один объём воды растворяет в обычных условиях около 3 объёмов сероводорода (с образованием приблизительно 0,1 М раствора (сероводородной воды)). При нагревании растворимость понижается.

Молекула H_2S имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре [угол $\text{HSH} = 92^\circ$].



H₂S

Получение:



Окисление сероводорода в водных растворах:

1) до S: MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+}

2) до SO_4^{2-} : HNO_3 конц., PbO_2 , BiO_3^{3-} , FeO_4^{2-}

Растворимые соли гидролизуются.

Нерастворимые сульфиды часто окрашены:

CdS желтый, Sb_2S_3 оранжевый, PbS черный,
 ZnS белый, CuS черный.

Гидриды элементов VIA группы

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ 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 ₁	14	7.05	4.0	3.0
pKa ₂	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°С

Гидриды элементов VIA группы

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ 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

