

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	б			а
1	1	H водород 1,008																He гелий 4,003	
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998										Ne неон 20,179	
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,992	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453										Ar аргон 39,948	
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08	Sc скандий 44,956	Ti титан 47,956	V ванадий 50,941	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,849	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7								
	5	Cu медь 63,546	Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904										Kr криптон 83,8	
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,22	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технеций [98]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,905	Pd палладий 106,4								
	7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,75	Te теллур 127,6	I йод 126,905										Xe ксенон 131,3	
6	8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	57–71 лантаноиды		Hf гафний 178,49	Ta тантал 180,940	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,09							
	9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [209]	At астат [210]										Rn радон [222]	
7	10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	89–103 актиноиды		Rf резерфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сигборгм [263]	Bh борий [264]	Hn ханей [265]	Mt мейтнерий [266]	110							
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R₂O		RO		R₂O₃		RO₂		R₂O₅		RO₃		R₂O₇		RO₄			
ЛЕГУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ						RH₄		RH₃		H₂R		HR							

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР

Rb 37

РУБИДИЙ

85,468

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

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

ЛАНТАНОИДЫ

57 La лантан 138,906	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 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 тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,029	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm куриум [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калфорний [251]	99 Es эйнштейний [252]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделеев [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [262]
----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

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
χ	3,50	2,60	2,48	2,02	1,76

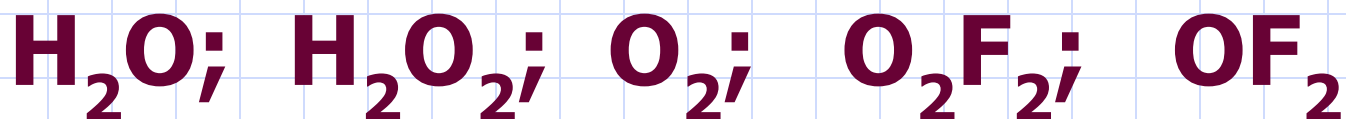
Элементы VIA-группы (халькогены)

- 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)

$S_{8(\text{ромбич.})}$, $S_{8(\text{монокл.})}$, S_6 , S_4 , $S_x(\text{пластич.})$, S_2

$Se_{\text{красн.}} \rightarrow Se_{\text{серый}}$



Селен



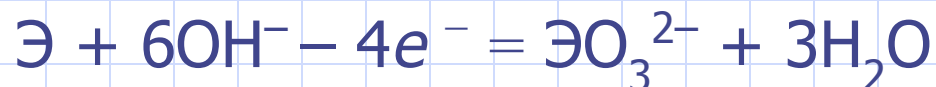
Сера



Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами

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

(Se,Te) (диспр-вание)



Соединения Э^{-II}

O S Se Te (Po)

восстановит. св-ва растут
термич. устойчивость падает

•

H₂O H₂S H₂Se H₂Te

ΔG° , кДж/моль -229 -34 +16 +85

K_k (H₂Э/HЭ⁻, водн. р-р) — $\approx 10^{-7}$ $\approx 10^{-4}$ $\approx 10^{-3}$

K_k (HЭ⁻/Э²⁻, водн. р-р) — $\approx 10^{-13}$ $\approx 10^{-11}$ $\approx 10^{-12}$

кислотные св-ва растут

склонность M₂Э к гидролизу растет

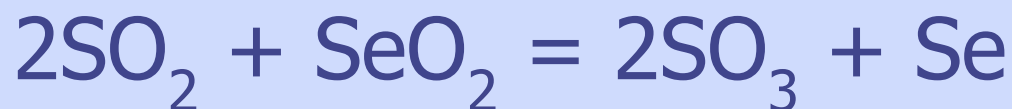
Кислородные кислоты

	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}



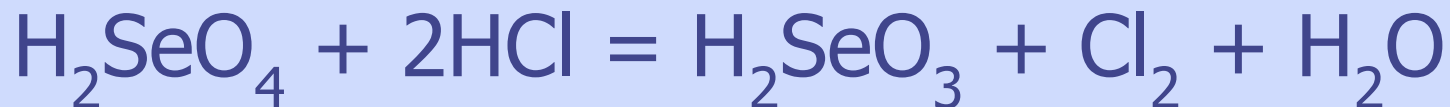
восст. св-ва падают



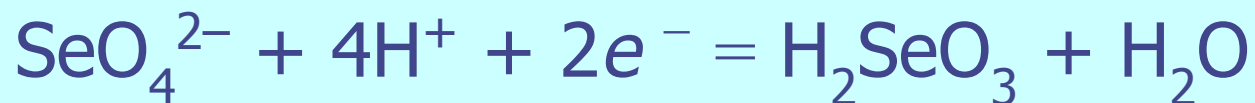
Соединения Э^{+VI}



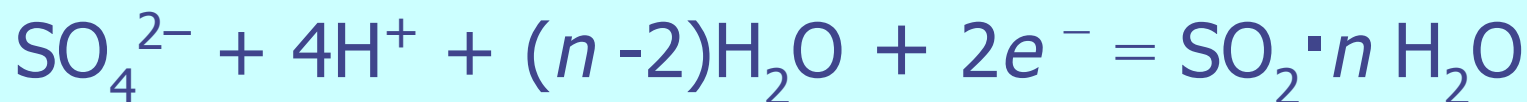
окисл. св-ва растут



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 ...

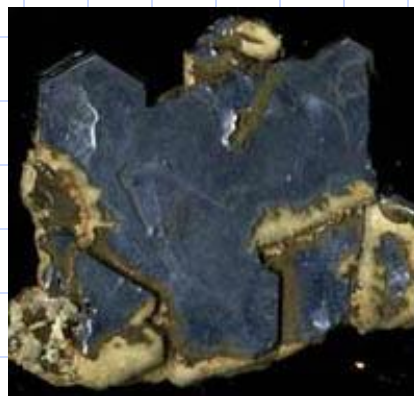
Минералы – сульфаты:

- 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



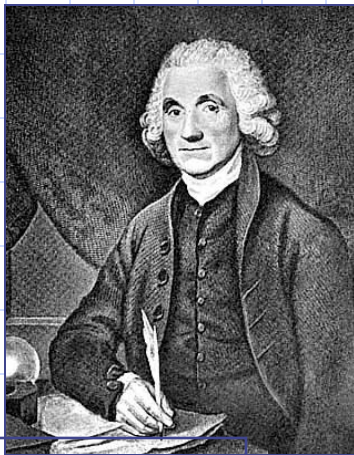
Халькопирит

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



Дж. Пристли



А.Л. Лавуазье

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



История открытия Se, Te, Po



М. Склодовская-Кюри
(1867-1934)

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

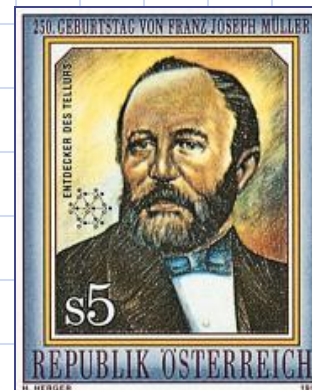
Й. Берцелиус
(1779-1848)



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



Ю.Г. Ган
(1745-1818)



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

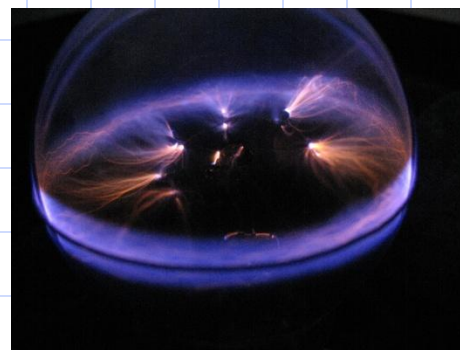
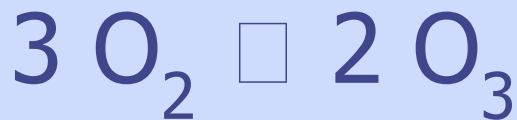


- O_2 – газ без цвета, запаха и вкуса, т.пл. $-218,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.кип. $-182,96\text{ }^{\circ}\text{C}$, парамагнитен
- Жидкий O_2 голубого, твердый – синего цвета.
- O_2 растворим в воде (лучше, чем азот и водород).
- O_2 растворим в металлах, с которыми непосредственно не реагирует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

Озон O₃

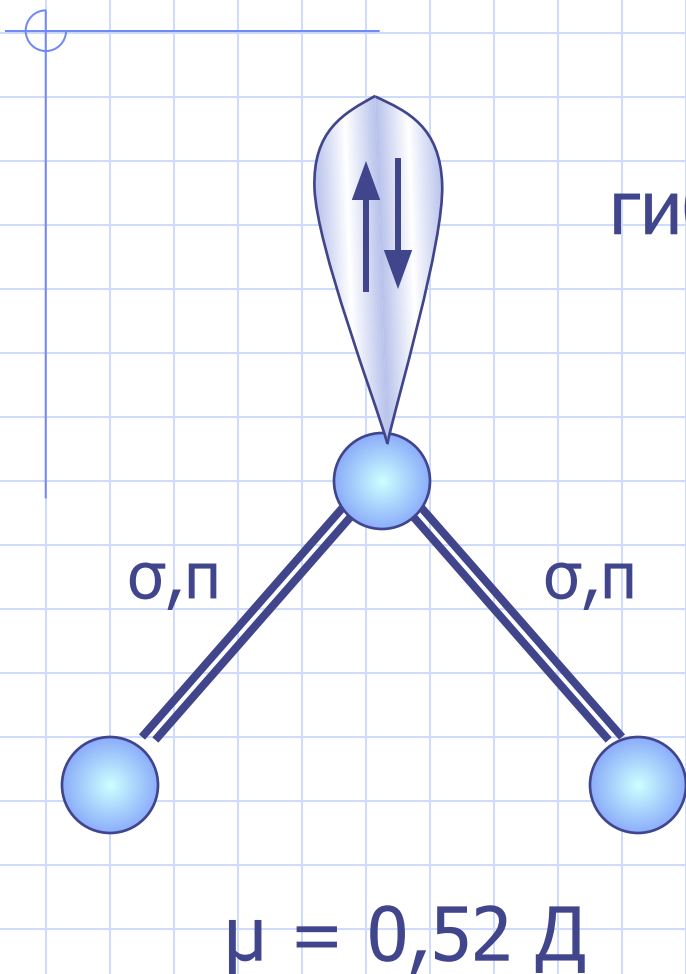
- O₃ – светло-синий газ, т.пл. –192,7 °С, т.кип. –111,9 °С, взрывоопасен и ядовит.
- В жидком состоянии – темно-голубой, в твердом – темно-фиолетовый.
- Получение:

электр. разряд



Озонаторы

Молекула O_3 полярна и диамагнитна

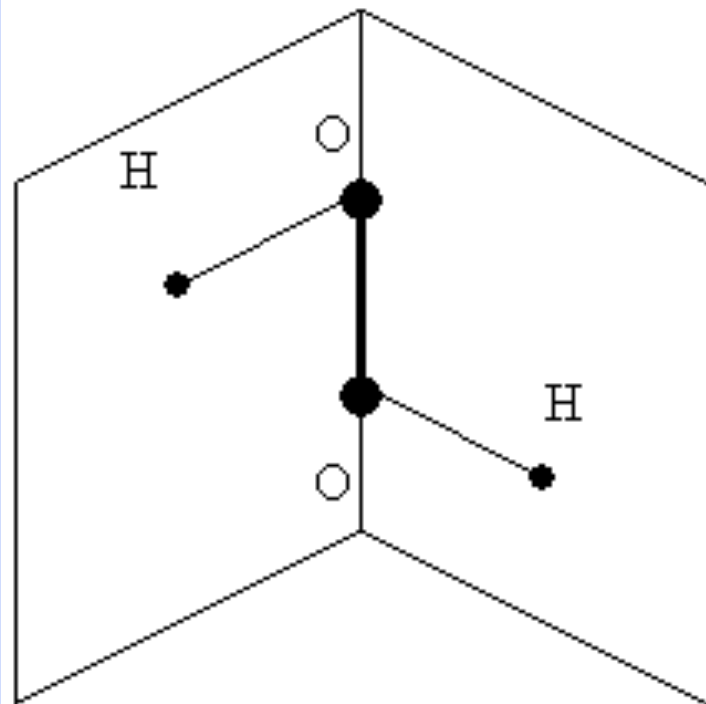
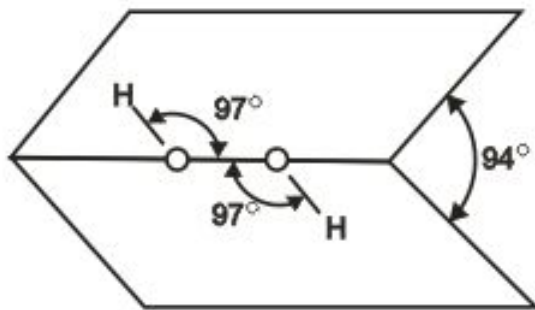


sp^2 –
гибридизация

- **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

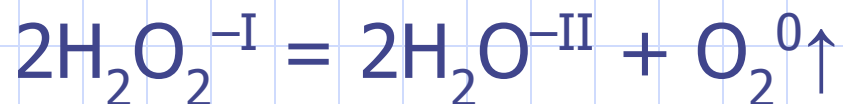
	Вода	Пероксид водорода
плотность, г/см ³	1,000 (4 °C)	1,448 (20 °C)
т.пл., °C	0,00	−0,43
т.кип., °C	100,00	+150 (разл.)

Водородные связи:



Пероксид водорода H_2O_2

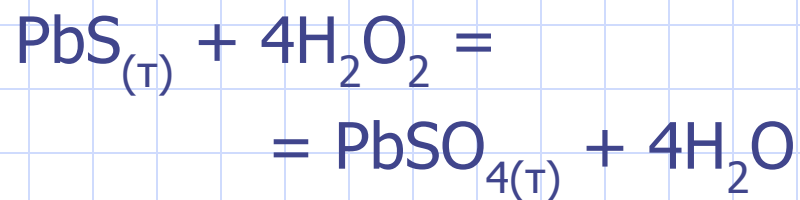
- **Диспроп-вание** в присутствии катализаторов (например MnO_2):



Видеофрагмент

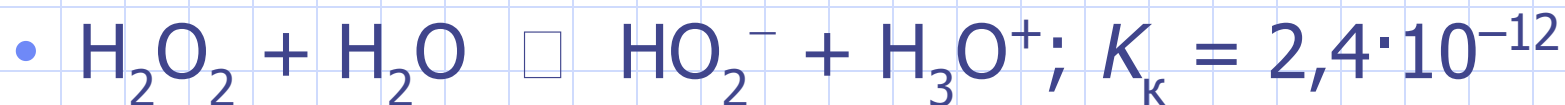


- Окислительные св-ва:



Протолиз в водном растворе

- Пероксид водорода – **очень слабая** двухосновная **кислота**:



(при $\text{pH} < 7$ в растворе существуют молекулы H_2O_2 , а при $\text{pH} > 7$ – гидропероксид-ионы HO_2^-)

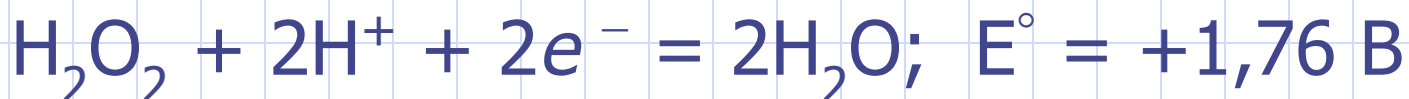
- **Гидролиз** Na_2O_2 (суммарное ур-ние)



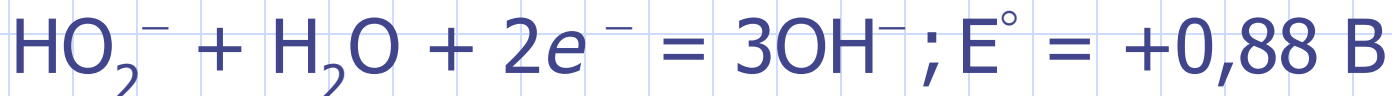
Окислительно-восстановительные св-ва

Окислительные свойства

- В кислотной среде:

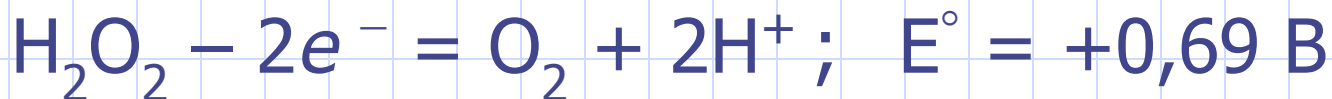


- В щелочной среде:



Восстановительные свойства

- В кислотной среде:



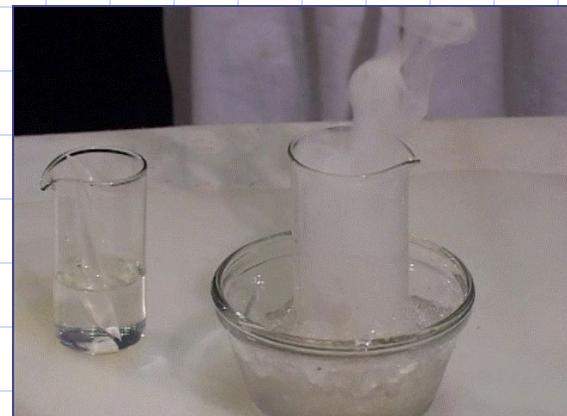
- В щелочной среде:



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

t > 300 °C:
S₆, S₄

S (ж)

200 °C, -t

S_∞ (аморфная)
«пластическая»



□ 445 °C
(кипение)

S (г)

1500 °C

□

S₁

S₈ – 54%

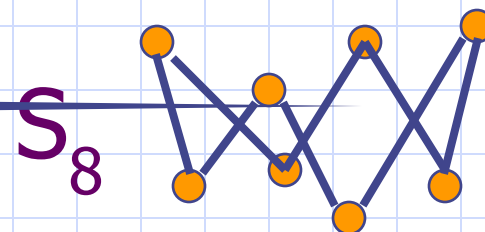
S₆ – 37%

S₄ – 5%

S₂ – 4%

Цеп

Сера



Шкала степеней окисления серы

+VI	SO_3 , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4 , K_2SO_4 , SF_6 , SCl_2O_2
+IV	SO_2 , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , SF_4 , SCl_4 , SCl_2O
0	S (S_8 , S_x , S_6 , S_4 , S_2 , S^0)
-I	Na_2S_2 , FeS_2
-II	S^{2-} , HS^- , H_2S , Na_2S , CS_2

Сера: химические свойства

